

English Translation of JP2000-315581

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Patent Laid-open Official Gazette (A)

(11) Publication Number: 2000-315581 (P2000-315581A)

5 (43) Date of Publication of Application: 2000.11.14

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 05 B 33/22

33/10

33/14

10 Request of Examination: not made

The Number of Claims: 10 OL (14 pages in total)

(21) Application Number: Hei 11-124476

(22) Date of Filing: 1999.4.30

(71) Applicant: 000183646

15 IDEMITSU KOSAN Co. Ltd.,

3-1-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

(72) Inventor: Hisayuki KAWAMURA

1280 Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

(74) Representatives: 100086759

20 Patent attorney: Kihei WATANABE

F term (reference) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 AB18

CA01 CB01 DA00 DB03 EB00

FA01

25 Specification

(54) [Title of the Invention]

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND METHOD FOR  
MANUFACTURING THE SAME

(57) [Abstract]

30 [Problem] To provide an organic EL element with a low driving voltage and high light emission

luminance, and a method for manufacturing the same.

[Solution] An organic electroluminescence element has an organic light emitting layer sandwiched between an anode layer and a cathode layer, wherein an organic semiconductor layer is provided between the anode layer and the cathode layer, and an inorganic charge-barrier layer is provided on one or both sides of the organic light emitting layer.

[Scope of Claim]

[Claim 1] An organic electroluminescence element comprising an organic light emitting layer sandwiched between an anode layer and a cathode layer,

characterized in that an organic semiconductor layer is further provided between the anode layer and the cathode layer; and  
an inorganic charge-barrier layer is provided on one or both sides of the organic light emitting layer.

[Claim 2] The organic electroluminescence element according to claim 1, characterized in that a resistivity of the organic semiconductor layer ranges from  $1 \times 10^{-1}$  to  $1 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ .

[Claim 3] The organic electroluminescence element according to claim 1 or 2, characterized in that a thickness of the organic semiconductor layer ranges from 0.1 to 500 nm.

[Claim 4] The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the organic semiconductor layer is a combination of an organic compound and an oxidizing dopant, a combination of an organic compound and a reducing dopant, or a combination of an organic compound and a conductive particle.

[Claim 5] The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the inorganic charge-barrier layer provided between the anode layer and the organic light emitting layer is at least one inorganic compound selected from a group consisting of silicon oxide, ZnO, GaN, InGaN, p-type a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> ( $0.5 < x < 1$ ), a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $0.4 < x < 1$ ), and diamond like carbon, or a combination of at least one compound selected from the following

group A and at least one compound selected from the following group B.

group A: chalcogenide or nitride of Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, and Mg

group B: compound belonging to Groups 5A to 8 of the periodic table

- 5 [Claim 6] The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the inorganic charge-barrier layer provided between the cathode layer and the organic light emitting layer is at least one inorganic compound selected from a group consisting of chalcogenide of alkali metal, chalcogenide of alkaline earth metal, halide of alkali metal, and halide of alkaline earth metal.

10

[Claim 7] The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 6, characterized in that the inorganic charge-barrier layer provided between the cathode layer and the organic light emitting layer is at least one inorganic compound selected from a group consisting of  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ , n-type a-SiC, and

- 15 n-type  $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x$  ( $0.1 < x < 0.7$ ).

[Claim 8] The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 7, characterized in that a thickness of the inorganic charge-barrier layer ranges from 1 to 1000 nm.

- 20 [Claim 9] The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 8, characterized in that the following condition is satisfied if the organic light emitting layer has an electron mobility of  $\mu_e$  and a hole mobility of  $\mu_h$ .

$$\mu_h > \mu_e > \mu_h/1000$$

- 25 [Claim 10] A method for manufacturing the organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 9, characterized by comprising a step of forming the organic semiconductor layer and the inorganic charge-barrier layer by an evaporation method or a sputtering method between the anode layer and the organic light emitting layer and/or between the cathode layer and the organic light emitting layer.

30

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The invention relates to an organic electroluminescence element (hereinafter also referred to as “an organic EL element”). More specifically, the invention relates to an organic EL element that is preferably used for a household or industrial display device (display), a light source of a printer head, or the like.

[0002]

[Prior Art] An example of a conventional organic EL element is disclosed in, for example, US Patent No. 5,853,905. As shown in FIG. 5, the organic EL element 40 is constituted by an anode 30, a first insulating layer 32, an organic light emitting layer 34, a second insulating layer 36, and a cathode 38 in order to improve the efficiency of light emission and durability. The first insulating layer 32 and the second insulating layer 36 are provided in order to serve an electron-barrier function and a hole-barrier function respectively. In addition, the first and second insulating layers 32 and 36 are formed to have a thickness that allows charges to be injected from the anode 30 and the cathode 38 by a tunnel effect, respectively.

[0003] Further, an organic EL element 60 as shown in FIG. 6 is disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. Hei 4-297076, where organic film stacked layers of three-layer organic films 52, 54, and 56 are sandwiched between a cathode layer 58 and an anode layer 50 as a transparent electrode. The organic EL element 60 is intended to confine carriers in the light emitting layer 56 using the first and second organic films 52 and 54, so that high light emission luminance (light emission efficiency) is obtained at a low driving voltage. Accordingly, among the three-layer organic films 52, 54, and 56, the first organic film 52 in contact with the cathode layer 58 is doped with a donor impurity, the second organic film 54 in contact with the anode layer 50 is doped with an acceptor impurity, and the light emitting layer 56 is formed as an intermediate layer. Further, a difference in electron affinity between the first organic layer 52 doped with a donor impurity and the organic light emitting layer is set to 0.5 eV or more.

[0004] On the other hand, the applicant of the invention has suggested in Japanese Patent

Laid-Open No. Hei 3-77299 an organic EL element that can be driven at a low voltage while emitting light with high luminance. This organic EL element is specifically constituted by an anode, an inorganic amorphous hole injection/transporting layer, an electron-barrier layer, a light emitting layer, and a cathode; a cathode, a light emitting layer, a hole-barrier layer, an inorganic amorphous electron injection/transporting layer, and a cathode; or an anode, an inorganic amorphous hole injection/transporting layer, an electron-barrier layer, a light emitting layer, a hole-barrier layer, an inorganic amorphous electron injection/transporting layer, and a cathode.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] However, the organic EL element disclosed in US Patent No. 5,853,905 has a problem that a driving voltage is high. Meanwhile, the organic EL element disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. Hei 4-297076 has a problem that carrier confinement effect and durability are not improved since the first and second organic films 52 and 54 function as electron-barrier layers. In addition, a CN-substituted compound or a quinone compound used as an acceptor impurity in the second organic film 54 tends to react with the compound contained in the first and second organic films 52 and 54 and easily form a charge transfer complex or an excited complex (exciplex), which causes a problem of reduced light emission luminance or low durability of the organic EL element. Further, the difference in electron affinity between the first organic layer and the organic light emitting layer makes a blocking junction between the organic light emitting layer and the first organic layer, which often causes a problem of poor electron injection properties from the first organic layer to the organic light emitting layer.

[0006] Moreover, the organic EL element suggested in Japanese Patent Laid-Open No. Hei 3-77299, which can be driven at a low voltage of 5 V or less and emit light with high luminance, requires a specific manufacturing apparatus such as a plasma CVD when forming the inorganic amorphous hole injection/transporting layer and the inorganic amorphous electron injection/transporting layer.

[0007] Thus, the inventor of the invention and others have been dedicated to examining the

foregoing problems, and have found that high light emission luminance can be obtained at a low driving voltage by providing an organic semiconductor layer together with an inorganic charge-barrier layer. That is to say, it is an object of the invention to provide an organic EL element that is manufactured easily, driven at a low voltage, and has high light emission  
5 luminance, as well as a method for manufacturing such an organic EL element efficiently.

[0008]

[Means for Solving the Problems] According to a mode of an organic EL element of the invention, the organic EL element has an organic light emitting layer sandwiched between an  
10 anode layer and a cathode layer, and is characterized in that an organic semiconductor layer is provided between the anode layer and the cathode layer, and an inorganic charge-barrier layer is provided on one or both sides of the organic light emitting layer. According to such a structure, the organic light emitting layer is not in direct contact with the anode layer or the cathode layer since the organic semiconductor layer is sandwiched therebetween. Therefore, hole and  
15 electron injection properties are improved, and the organic EL element is easily driven at a low voltage. Further, the inorganic charge-barrier layer, which is in contact with the organic light emitting layer, has high durability, and does not influence the organic light emitting layer, can provide an excellent charge confinement effect, improve the durability of the organic EL element, and increase light emission luminance.

[0009] In addition, the organic EL element of the invention is preferably formed so that the resistivity of the organic semiconductor layer ranges from  $1 \times 10^{-1}$  to  $1 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ . According to such a structure, the hole and electron injection properties are further improved, and the organic EL element is easily driven at a low voltage.

[0010] In addition, the organic EL element of the invention is preferably formed so that the thickness of the organic semiconductor layer ranges from 0.1 to 500 nm. According to such a structure, hole and electron injection properties are further improved, and the organic EL element is easily driven at a low voltage.

[0011] In addition, the organic EL element of the invention is preferably formed so that the organic semiconductor layer is a combination of an organic compound and an oxidizing dopant, a combination of an organic compound and a reducing dopant, or a combination of an organic compound and a conductive particle. According to such a structure, hole injection properties of the anode layer and electron injection properties of the cathode layer are further improved, and the organic EL element is easily driven at a low voltage.

[0012] In addition, the organic EL element of the invention is preferably formed so that the inorganic charge-barrier layer provided between the anode layer and the organic light emitting layer is at least one inorganic compound selected from a group consisting of silicon oxide, ZnO, GaN, InGaN, p-type a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> ( $0.5 < x < 1$ ), and a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $0.47 < x < 0.57$ ), or a combination of at least one compound selected from group A and at least one compound selected from group B.  
group A: chalcogenide or nitride of Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, and Mg  
group B: compound belonging to Groups 5A to 8 of the periodic table

According to such a structure, a superior charge confinement effect can be obtained and the durability of the organic EL element is further improved.

[0013] In addition, the organic EL element of the invention is preferably formed so that the inorganic charge-barrier layer provided between the cathode layer and the organic light emitting layer is at least one inorganic compound selected from a group consisting of chalcogenide of alkali metal, chalcogenide of alkaline earth metal, halide of alkali metal, and halide of alkaline earth metal.

[0014] In addition, the organic EL element of the invention is preferably formed so that the inorganic charge-barrier layer provided between the cathode layer and the organic light emitting layer is a combination of at least one compound selected from at least one inorganic compound selected from a group consisting of Li<sub>2</sub>O, LiF, CsF, Cs<sub>2</sub>O, LiCl, BaO, SrO, MgO, MgF<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, n-type a-SiC, and a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $0.47 < x < 0.57$ ). According to such a structure, a superior hole confinement effect can be obtained and the durability of the organic EL element is further improved.

[0015] In addition, the organic EL element of the invention is preferably formed so that the thickness of the inorganic charge-barrier layer ranges from 1 to 1000 nm. According to such a structure, a superior charge confinement effect can be obtained and the durability of the organic

EL element is further improved.

[0016] In addition, the organic EL element of the invention is preferably formed so that the following condition is satisfied if the organic light emitting layer has an electron mobility of  $\mu_e$  and a hole mobility of  $\mu_h$ .

$$\mu_h > \mu_e > \mu_h/1000$$

According to such a structure, electrons and holes can be recombined efficiently in the organic light emitting layer, and high light emission luminance can be obtained even when a low voltage is applied. Note that the electron mobility ( $\mu_e$ ) and the hole mobility ( $\mu_h$ ) of an organic light emitting material can be measured by a time of flight (TOF) method under the condition where a

DC voltage of  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  V/cm·s is applied.

[0017] In addition, another mode of the invention is a method for manufacturing an organic EL element, which is characterized by having a step of forming an organic semiconductor layer and an inorganic charge-barrier layer by an evaporation method or a sputtering method between an anode layer and an organic light emitting layer and/or between a cathode layer and the organic light emitting layer. According to such a mode, a large area can be formed to have an even thickness, a manufacturing apparatus is simplified as a whole, and thus an inexpensive organic EL element can be obtained.

[0018]

[Embodiment Modes of the invention] Embodiment Modes of the invention are described below with reference to drawings. Note that the reference drawings only schematically show the size, shape, and arrangement relationship of each component so that the invention is understood. Therefore, the invention is not limited to the examples shown in the drawings. Further, in the drawings, hatching indicating a cross section is omitted in some cases.



[0019] [Embodiment Mode 1] First, Embodiment Mode 1 of the organic EL element of the invention is described with reference to FIG. 1. FIG. 1 is a cross sectional view of an organic EL element 100 having a structure where an anode layer 10, a first organic semiconductor layer 12, a first inorganic charge-barrier layer 14, an organic light emitting layer 16, a second inorganic charge-barrier layer 18, a second organic semiconductor layer 20, and a cathode layer 22 are stacked in this order over a substrate (not shown). Mainly described below are the organic light emitting layer 16, the first and second organic semiconductor layers 12 and 18, and the first and second inorganic charge-barrier layers 14 and 20, which illustrate some features of Embodiment Mode 1. Accordingly, structures and manufacturing methods of other components such as the anode layer 10 and the cathode layer 22 are described simply since a general structure can be applied.

[0020] (1) Organic light emitting layer

(organic light emitting substance) An organic light emitting substance used as a constituent material of an organic light emitting layer preferably has the following three functions.

(a) Charge injection function: a function of injecting holes from an anode or a hole injection layer when an electric field is applied, while injecting electrons from a cathode layer or an electron injection layer.

(b) Transporting function: a function of transporting injected holes and electrons by the electric field force.

(c) Light emitting function: a function of offering a place for electrons and holes to be recombined so as to emit light.

However, not all the above functions (a) to (c) are required to be provided. For example, some substances of which hole injection/transporting properties are much better than electron injection/transporting properties are preferably used as an organic light emitting material. Therefore, in the invention, the organic light emitting layer is preferably made of an organic light emitting substance including a styryl group (also referred to as an aromatic ring compound in some cases), which is represented by the following general formulas (1) to (3),. Note that a styryl group represented by the following general formula (4) is preferably used as the styryl

group included in the general formulas (1) to (3).

[0021]

[Chemical Formula 1]

5

[0022] [In the general formula (1), Ar<sup>1</sup> is an aromatic group with 6 to 40 carbons, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, and Ar<sup>4</sup> each are an aromatic group with 6 to 40 hydrogen atoms or carbons, at least one of which is an aromatic group, and condensation number n is an integer of 1 to 6.]

10 [0023]

[Chemical Formula 2]

[0024] [In the general formula (2), Ar<sup>5</sup> is an aromatic group with 6 to 40 carbons, Ar<sup>6</sup> and Ar<sup>7</sup> each are an aromatic group with 6 to 40 hydrogen atoms or carbons, at least one of Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, and

15 Ar<sup>7</sup> is substituted by a styryl group, and condensation number m is an integer of 1 to 6.]

[0025]

[Chemical Formula 3]

20 [0026] [In the general formula (3), Ar<sup>9</sup> to Ar<sup>13</sup> each are an aromatic group with 6 to 40 carbons, Ar<sup>8</sup> and Ar<sup>14</sup> each are an aromatic group with 6 to 40 hydrogen atoms or carbons, at least one of Ar<sup>8</sup> to Ar<sup>14</sup> is substituted by a styryl group, and condensation numbers p, q, r, and s each are 0 or 1.]

25 [0027]

[Chemical Formula 4]

[0028] [In the general formula (4), Ar<sup>15</sup>, Ar<sup>16</sup>, and Ar<sup>17</sup> each are an aromatic group with 6 to 40 hydrogen atoms or carbons.]

30

[0029] In addition, as a preferable aryl group with 5 to 40 nuclear atoms among aromatic groups with 6 to 40 carbons contained in the organic light emitting substance represented by the general formulas (1) to (3), there are phenyl, naphthyl, anthranyl, phenanthryl, pyrenyl, crycenyl, coronyl, biphenyl, terphenyl, pyrrolyl, furanyl, thiophenyl, benzothiophenyl, oxadiazolyl, 5 diphenylanthranyl, indolyl, carbazolyl, pyridyl, benzoquinolyl, and the like.

[0030] Note that the aromatic group with 6 to 40 carbons may be further substituted by a substituent, and as a preferable substituent, there are an alkyl group with 1 to 6 carbons (ethyl group, methyl group, i-propyl group, n-propyl group, s-butyl group, t-butyl group, pentyl group, 10 hexyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, or the like), an alkoxy group with 1 to 6 carbons (ethoxy group, methoxy group, i-propoxy group, n-propoxy group, s-butoxy group, t-butoxy group, pentoxy group, hexyloxy group, cyclopentoxo group, cyclohexyloxy group, or the like), an aryl group with 5 to 40 nuclear atoms, an amino group substituted by an aryl group with 5 to 40 nuclear atoms, an ester group having an aryl group with 5 to 40 nuclear atoms, an ester group having an alkyl group with 1 to 6 carbons, a cyano group, a nitro group, and a 15 halogen atom.

[0031] In addition, as a preferable arylene group with 5 to 40 nuclear atoms in the organic light emitting substance represented by the formulas (1) to (3), there are phenylene, naphthylene, 20 anthranylene, phenanthrylene, pyrenylene, crycenylene, coronylene, biphenylene, terphenylene, pyrrolylene, furanylene, thiophenylene, benzothiophenylene, oxadiazolylene, diphenylanthranylene, indolylene, carbazolylene, pyridylene, benzoquinolylene, and the like.

[0032] In addition, the material of the organic light emitting layer is preferably combined with 25 a benzothiazole-, benzimidazole-, or benzoxazole-based fluorescent whitening agent, a styrylbenzene-based compound, or a metal complex having a 8-quinolinol derivative as a ligand. Further, the material of the organic light emitting layer is also preferably combined with an organic light emitting material having a distyrylarylene skeleton, for example a light emitting material using 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl) biphenyl) or the like as a host material that is doped 30 with a blue to red strong fluorescent dye such as a coumarin-based dye or a fluorescent dye

similar to the host.

[0033] If an electron injection layer is provided between the cathode and the organic light emitting layer in order to obtain excellent adhesiveness, smoothly transport electrons to the organic light emitting layer, and improve mechanical strength, some of the constituent materials of the electron injection layer are preferably the same as the constituent materials of the organic light emitting layer. That is to say, the above-mentioned aromatic ring compound represented by the formulas (1) to (3) is preferably used for the organic light emitting layer and the electron injection layer. Note that when the electron injection layer is provided in the organic light emitting layer, the same kind of aromatic ring compound is preferably used. For example, the organic light emitting layer preferably contains not less than 50% by weight of the same kind of aromatic ring compound, and more preferably not less than 60% by weight.

[0034] (forming method) Next, a method for forming the organic light emitting layer is described. For example, a known method such as an evaporation method, a spin coating method, a casting method, and an LB method can be applied. In addition, the electron injection layer and the organic light emitting layer are preferably formed by the same method as described above. For example, when the electron injection layer is formed by an evaporation method, the organic light emitting layer is also preferably formed by the evaporation method.

[0035] In addition, the organic light emitting layer is preferably a molecule built-up such as a thin film formed by the deposition of a gas-phase material compound and a film formed by the solidification of a solution or liquid-phase material compound. In general, the molecule built-up can be differentiated from a thin film (molecule built-up film) formed by an LB method by differences in aggregation structure and higher-order structure, and a functional difference due to these differences. Moreover, the organic light emitting layer can also be formed by forming a thin film by a spin coating method using a solution that is obtained by dissolving an adhesive such as resin and an organic light emitting material in a solvent.

[0036] (thickness of organic light emitting layer) The thickness of the thus formed organic light

emitting layer is not specifically limited and can be appropriately selected depending on the situation, though it preferably ranges from 5 nm to 5  $\mu$ m. This is because light emission luminance may decrease when the thickness of the organic light emitting layer is less than 5 nm, while an applied voltage tends to increase when the thickness of the organic light emitting layer is more than 5  $\mu$ m. Accordingly, the thickness of the organic light emitting layer more preferably ranges from 10 nm to 3  $\mu$ m, and further preferably from 20 nm to 1  $\mu$ m.

#### [0037] (2) Organic semiconductor layer

The first and second organic semiconductor layers are provided to facilitate the hole and electron injection. That is to say, because of large energy barrier to hole injection and electron injection, it is difficult to inject holes and electrons even when the organic light emitting layer that is an insulating layer is brought into direct contact with the anode layer and the cathode layer. Meanwhile, when the first and second organic semiconductor layers are provided, energy barrier to hole injection and electron injection can be reduced. Thus, holes and electrons can be easily injected, leading to a low driving voltage, for example 10 V or less. In addition, these organic semiconductor layers can be easily formed without using a plasma CVD apparatus or the like, but using a vacuum evaporation apparatus, a thermal CVD apparatus, or the like, which has a relatively simple structure. Therefore, providing the organic semiconductor layers is advantageous in manufacturing as compared with the case of providing inorganic semiconductor layers.

#### [0038] 1. Constituent material

The organic semiconductor layer is preferably a combination of an organic compound and an oxidizing dopant, a combination of an organic compound and a reducing dopant, or a combination of an organic compound and a conductive particle.

[0039] Specifically, as a preferable combination of an organic compound and a conductive particle, there is a material where a conductive metal particle or a conductive inorganic particle is mixed and dispersed in an organic compound that is generally used for an organic EL element, such as polyvinylcarbazole, polyaniline, polystyrene, amine derivative, porphyrin, and

phthalocyanines. In addition, as types of conductive particles, there are one or a combination of two or more of gold, silver, copper, nickel, solder, aluminum, indium oxide, tin oxide, zinc oxide, and the like. In addition, the conductive metal particle preferably has an average grain diameter of 0.001 to 1  $\mu\text{m}$ . Moreover, the conductive particle is preferably added at 0.1 to 50 parts by weight relative to 100 parts by weight of organic compound.

[0040] In addition, as a combination of an organic compound and an oxidizing dopant, an organic compound such as polyvinylcarbazole, polyaniline, polycarbonate or polyether containing amine in the main chain, polysulfone, porphyrin, and copper phthalocyanine may be combined with an oxidizing dopant such as quinone derivative, metal halide, Lewis acid, organic acid, metal halide salt, Lewis acid salt, fullerenes, and organic acid salt. Accordingly, as a more specific combination of an organic compound and an oxidizing dopant, there are polyvinylcarbazole and antimony chloride, polyaniline and antimony chloride, amine derivative and C60, NPD and thioketone, porphyrin and TCNQ, copper phthalocyanine and TCNE, amine oligomer and DDQ, amine dendrimer and DDQ, and the like.

[0041] Note that when an organic compound is combined with an oxidizing dopant, the addition ratio to the organic compound preferably ranges from 1 : 1 to 20 : 1 (molar ratio). This is because the light emission luminance of the organic EL element may decrease or the life thereof is shortened when the addition ratio of the oxidizing dopant to the organic compound is out of this range. Accordingly, the addition ratio of the oxidizing dopant to the organic compound more preferably ranges from 1 : 1 to 10 : 1 (molar ratio), and further preferably from 1 : 1 to 5 : 1.

[0042] In addition, as a combination of an organic compound and a reducing dopant, an organic compound such as Alq, DPAVBi, and PBD is preferably combined with at least one reducing dopant selected from a group consisting of alkali metal, alkaline earth metal, rare earth metal, oxide of alkali metal, halide of alkali metal, oxide of alkaline earth metal, halide of alkaline earth metal, oxide of rare earth metal, and halide of rare earth metal. Further, the amount of the added reducing dopant can be equal to the addition ratio of the oxidizing dopant to the organic

compound. Note that the organic compound preferably has superior electron transporting properties, and the alkali metal is preferably Cs and Li.

[0043] The above-mentioned combination of an organic compound and an oxidizing dopant, combination of an organic compound and a reducing dopant, or combination of an organic compound and a conductive particle can be suitably used for each of the first and second organic semiconductor layers. However, the combination of an organic compound and an oxidizing dopant, or the combination of an organic compound and a conductive particle is more preferably used for the first organic semiconductor layer in order to further improve hole injection properties. In addition, the combination of an organic compound and a reducing dopant, or the combination of an organic compound and a conductive particle is more preferably used for the second organic semiconductor layer in order to further improve electron injection properties.

#### [0044] 2. Resistivity

The resistivity of the first and second organic semiconductor layers preferably ranges from  $1 \times 10^{-1}$  to  $1 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ . This is because adjacent organic EL elements may be short-circuited when the resistivity is less than  $1 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ , while hole and electron injection properties may decrease when the resistivity is more than  $1 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$ . Accordingly, the resistivity of the first and second organic semiconductor layers more preferably ranges from  $1 \times 10^1$  to  $1 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ , and further preferably from  $1 \times 10^2$  to  $1 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ .

#### [0045] 3. Thickness

The thickness of the first and second organic semiconductor layers preferably ranges from 1 to 1000 nm. This is because mechanical strength may decrease or hole and electron injection properties may decrease when the thickness is less than 1 nm, while improvement in hole and electron injection properties may decrease on the contrary or deposition time may significantly increase when the thickness is more than 1000 nm. Accordingly, the thickness of the first and second organic semiconductor layers more preferably ranges from 10 to 200 nm.

#### [0046] (3) Inorganic charge-barrier layer

The first and second inorganic charge-barrier layers are provided to facilitate hole and electron confinement injection properties. That is to say, the first inorganic charge-barrier layer is an electron-barrier layer and provided on the anode side so as to be in contact with the organic light emitting layer. Thus, the first inorganic charge-barrier layer can energetically block electrons that attempt to pass through the organic light emitting layer, so that the electrons can be efficiently confined in the organic light emitting layer. Meanwhile, the second inorganic charge-barrier layer is a hole-barrier layer and provided on the cathode side so as to be in contact with the organic light emitting layer. Thus, the second inorganic charge-barrier layer can energetically block holes that attempt to pass through the organic light emitting layer, so that the holes can be efficiently confined in the organic light emitting layer. As a result, the first and second inorganic charge-barrier layers allow the electrons and holes confined in the organic light emitting layer to be recombined efficiently, leading to improved light emission efficiency. Note that even when the first and second inorganic charge-barrier layers are provided, the first inorganic charge-barrier layer rarely blocks holes energetically, which are transported from the anode layer, and similarly, the second inorganic charge-barrier layer rarely blocks electrons energetically, which are transported from the cathode layer.

[0047] 1. Constituent material

(first inorganic charge-barrier layer) The first inorganic charge-barrier layer provided between the anode layer and the organic light emitting layer is preferably at least one inorganic compound selected from a group consisting of silicon oxide, ZnO, GaN, InGaN, p-type a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> (0.5 < x < 1), and a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (0.4 < x < 1), or the second inorganic charge-barrier layer provided between the cathode layer and the organic light emitting layer is preferably a combination of at least one compound selected from group A and at least one compound selected from group B.

group A: chalcogenide or nitride of Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, and Mg

group B: compound belonging to Groups 5A to 8 of the periodic table

By using such inorganic compounds, superior electron confinement effect can be obtained and the durability of the organic EL element is further improved. In addition, such inorganic compounds do not react with the constituent materials of the organic light emitting layer, and thus the use of the constituent materials of the organic light emitting layer is not limited to a



specific range.

[0048] (second inorganic charge-barrier layer)

By using such a combination of inorganic compounds, superior hole confinement effect can be  
5 obtained and the durability of the organic EL element is further improved.

[0049] The second inorganic charge-barrier layer is preferably made of at least one inorganic  
compound selected from a group consisting of  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  
 $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ , n-type a-SiC, and n-type a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ( $0.1 < x < 0.7$ ). By using such inorganic  
10 compounds, superior hole confinement effect can be obtained and the durability of the organic  
EL element is further improved. In addition, such inorganic compounds do not react with the  
constituent materials of the organic light emitting layer, and thus the use of the constituent  
materials of the organic light emitting layer is not limited to a specific range.

15 [0050] 2. Thickness

The thickness of the first and second inorganic charge-barrier layers preferably ranges from 1 to  
1000 nm. This is because mechanical strength may decrease or hole and electron confinement  
properties may decrease when the thickness is less than 1 nm, while improvement in hole and  
electron injection properties may also decrease or deposition time may significantly increase  
20 when the thickness is more than 1000 nm. Accordingly, the thickness of the first and second  
inorganic charge-barrier layers more preferably ranges from 10 to 200 nm.

[0051] (4) Electrode

(anode layer) For the anode layer, a metal, an alloy, or an electric conductive compound having a  
25 high work function (for example, 4.0 eV or more), or a mixture thereof is preferably used.  
Specifically, one or a combination of two or more of indium tin oxide (ITO), indium zinc oxide,  
tin, zinc oxide, gold, platinum, palladium, and the like can be used.

[0052] The thickness of the anode layer is also not specifically limited, though it preferably  
30 ranges from 10 to 1000 nm, and more preferably 10 to 200 nm. In addition, it is preferable that

the anode layer be substantially transparent, more specifically have a light transmittance of 10% or more, in order to efficiently extract light emitted from the organic light emitting layer to the outside.

5 [0053] (cathode layer) On the other hand, for the cathode layer, a metal, an alloy, or an electric conductive compound each having a low work function (for example, less than 4.0 eV), or a mixture thereof is preferably used. Specifically, one or a combination of two or more of magnesium, aluminum, indium, lithium, sodium, silver, and the like can be used. The thickness of the cathode layer is also not specifically limited, though it preferably ranges from 10 to 1000  
10 nm, and more preferably 10 to 200 nm.

[0054] [Embodiment Mode 2] An organic EL element 102 described in Embodiment Mode 2 has a structure where the anode layer 10, the first organic semiconductor layer 12, the first inorganic charge-barrier layer 14, the organic light emitting layer 16, an electron injection layer 24, and the  
15 cathode layer 22 are stacked in this order over a substrate (not shown) as shown in FIG. 2. The organic EL element 102 in Embodiment Mode 2 is constituted by the electron injection layer 24 including an electron transporting compound and a reducing dopant. That is to say, in Embodiment Mode 2, the first organic semiconductor layer 12 improves hole injection properties while the electron injection layer 24 improves electron injection properties, and the first  
20 inorganic charge-barrier layer 14 imparts electron-barrier properties. Mainly described below is the electron injection layer 24 which illustrates a feature of Embodiment Mode 2. Structures and manufacturing methods of other components such as the anode layer 10 and the cathode layer 22 can be similar to those described in Embodiment Mode 1.

25 [0055] (1) Electron injection area  
(electron transporting compound) As the electron transporting compound, various compounds can be used as long as they have a function of transporting electrons injected from the cathode to an organic light emitting medium. Specifically, an aromatic ring compound including an aromatic ring that does not contain a nitrogen atom (also simply referred to as a non-nitrogenous  
30 heterocyclic compound), and an organic compound containing a nitrogenous heterocyclic

compound (also simply referred to as a nitrogenous heterocyclic compound) can be given as an example.

[0056] 1. Non-nitrogenous heterocyclic compound

5 The non-nitrogenous heterocyclic compound is defined as a compound including an aromatic ring that contains carbon (C) and hydrogen (H), or a compound including an aromatic ring that contains carbon (C), hydrogen (H), and oxygen (O). However, a nitrogen atom may be contained in a molecule other than the aromatic ring, and it is preferable that aromatic rings each of which does not contain a nitrogen atom be bonded to each other by, for example, a nitrogen  
10 atom. In addition, an aromatic ring compound containing carbon and hydrogen, and an aromatic ring compound containing carbon, hydrogen, and oxygen may be used separately or in combination.

[0057] When such a non-nitrogenous heterocyclic compound is used in combination with a  
15 reducing dopant described later, excellent electron injection properties can be obtained and reaction with a constituent material of an adjacent light emitting area can be suppressed. In other words, the non-nitrogenous heterocyclic compound includes an aromatic ring containing carbon and hydrogen, or an aromatic ring containing carbon, hydrogen, and oxygen, and does not include a nitrogen-containing group such as a nitrogen-containing aromatic ring and an  
20 electron withdrawing group (for example, -CN group, -NO<sub>2</sub> group, amide group, or imide group). Accordingly, a charge transfer complex or an exciplex with low light emission efficiency can be effectively prevented from being generated at an interface between an electron injection area and a light emitting area.

25 [0058] As a preferable non-nitrogenous heterocyclic compound, there is an aromatic ring compound including at least one aromatic ring selected from a group consisting of anthracene, fluorene, perylene, pyrene, phenanthrene, chrysene, tetracene, rubrene, terphenylene, quaterphenylene, sexiphenylene, triphenylene, picene, coronel, diphenylanthracene, benz[a]anthracene, and binaphthalene. It is more preferable that the non-nitrogenous  
30 heterocyclic compound include an aromatic ring substituted by a styryl group, an aromatic ring

substituted by a distyryl group, or an aromatic ring substituted by a tristyryl group. Such an aromatic ring substituted by a styryl group (including a distyryl group and a tristyryl group, hereinafter the same applies) can further improve the light emission luminance and life of the organic EL element. As an aromatic ring compound including such a group substituted by a  
5 styryl group, an aromatic ring compound similar to the aromatic ring compounds represented by the formulas (1) to (3), which are used for an organic light emitting medium, can be given as an example.

[0059] 2. Nitrogenous heterocyclic compound

10 In addition, as an electron transporting compound, a nitrogenous heterocyclic compound can be given. Even in the case of using such a nitrogenous heterocyclic compound, by using a reducing dopant with a work function of 2.9 eV or less among the reducing dopants described below, reaction with an organic light emitting medium material can be effectively suppressed to obtain high light emission luminance.

15 [0060] Such a nitrogenous heterocyclic compound can be defined as a compound having a heterocyclic ring containing a nitrogen atom. Specifically, a nitrogen-containing complex and a nitrogen-containing ring compound can be given. As a preferable nitrogen-containing complex, there are a metal complex having an 8-quinolinol derivative as a ligand, a phthalocyanine  
20 derivative, and metal phthalocyanine. In addition, as a preferable nitrogen-containing ring compound, there are an oxadiazole derivative, a thiadiazole derivative, a triazole derivative, a quinoxaline derivative, a quinoline derivative, and the like. Further, as a nitrogenous heterocyclic compound, heterocyclic tetracarboxylic acid anhydride such as an anthrone derivative, a fluorenylimethane derivative, carbodiimide, and naphthaleneperylene is also  
25 preferably used.

[0061] (reducing dopant) The electron injection area in Embodiment Mode 2 is characterized by including a reducing dopant as well as an electron transporting compound.

30 [0062] 1. Type

The reducing dopant can be defined as a substance that can reduce oxidized aromatic ring compound. Therefore, types of reducing dopants are not specifically limited as long as they have certain reducing properties. However, it is preferable to use the same kind of reducing dopant as used for the organic semiconductor layer.

5

[0063] More specifically, as a preferable alkali metal, Li (lithium, work function: 2.93 eV), Na (sodium, work function: 2.36 eV), K (potassium, work function: 2.3 eV), Rb (rubidium, work function: 2.16 eV), and Cs (cesium, work function: 1.95 eV) can be given as an example. Note that the work function values in parentheses are listed on Handbook of Chemistry (Basic II, p.493, The Chemical Society of Japan), and hereinafter the same applies. In addition, as a preferable alkaline earth metal, Ca (calcium, work function: 2.9 eV), Mg (magnesium, work function: 3.66 eV), Ba (barium, work function: 2.52 eV), and Sr (strontium, work function: 2.0 to 2.5 eV) can be given as an example. Note that the work function value of strontium is listed on Physics of Semiconductor Device (N.Y. Wiley, 1969, p.366). In addition, as a preferable rare earth metal, Yb (ytterbium, work function: 2.6 eV), Eu (europium, work function: 2.5 eV), Gd (gadolinium, work function: 3.1 eV), and Er (erbium, work function: 2.5 eV) can be given as an example.

[0064] Further, as a preferable alkali metal oxide,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ , and  $\text{NaO}$  can be given for example. In addition, as a preferable alkaline earth metal oxide,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BeO}$ , and  $\text{MgO}$  can be given for example. In addition, as a preferable alkali metal halide, fluorides such as  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ , and  $\text{KF}$  as well as  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ , and  $\text{NaCl}$  can be given for example. In addition, as a preferable alkaline earth metal halide, fluorides such as  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ , and  $\text{BeF}_2$ , and halides other than fluorides can be given for example. As a preferable rare earth halide, fluorides such as  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ , and  $\text{EuF}_3$  can be given for example.

[0065] Further, as a preferable reducing dopant, an aromatic compound coordinated to alkali metal can also be given. The aromatic compound coordinated with alkali metal is represented by, for example, the following formula (5).

30  $\text{A}^+ \text{Ar}^{20-} \dots$  (5)

In the formula (5), A represents alkali metal, and Ar<sup>20</sup> is an aromatic compound with 10 to 40 carbons. As the aromatic compound represented by the formula (5), for example, there are anthracene, naphthalene, diphenylanthracene, terphenyl, quaterphenyl, quinquephenyl, sexiphenyl, and derivatives of them.

[0066] 2. Amount of dopant

The amount of reducing dopant added to the electron injection area preferably ranges from 0.01 to 50% by weight when the whole material for the electron injection area is 100% by weight. When the amount of reducing dopant is less than 0.01% by weight, the light emission luminance of the organic EL element tends to decrease or the life thereof tends to be shortened. On the other hand, when the amount of reducing dopant is more than 50% by weight, the light emission luminance tends to decrease or the life thereof tends to be shortened similarly. Accordingly, the amount of reducing dopant more preferably ranges from 0.2 to 20% by weight in order to achieve a better balance between the light emission luminance and the life.

[0067] In addition, with respect to the amount of reducing dopant, the addition ratio of the aromatic ring compound and the reducing dopant preferably ranges from 1 : 20 to 20 : 1 (molar ratio). The light emission luminance of the organic EL element tends to decrease or the life thereof tends to be shortened when the addition ratio of the electron transporting compound and the reducing dopant is out of this range. Accordingly, the addition ratio of the aromatic ring compound and the reducing dopant more preferably ranges from 1 : 10 to 10 : 1 (molar ratio), and further preferably from 1 : 5 to 5 : 1.

[0068] (electron affinity) In addition, the electron affinity of the electron injection area in Embodiment Mode 2 preferably ranges from 1.8 to 3.6 eV. When the electron affinity is less than 1.8 eV, electron injection properties tend to decrease, which may cause an increase in driving voltage and a decrease in light emission efficiency. Meanwhile, when the electron affinity is more than 3.6 eV, a complex with low light emission efficiency is easily generated or generation of a blocking junction can be effectively suppressed. Accordingly, the electron affinity of the electron injection area more preferably ranges from 1.9 to 3.0 eV, and further

preferably from 2.0 to 2.5 eV. In addition, the difference in electron affinity between the electron injection area and the organic light emitting medium is preferably 1.2 eV or less, and more preferably 0.5 eV or less. The smaller the difference in electron affinity is, the easier electron injection from the electron injection area to the organic light emitting medium is, thereby forming an organic EL element capable of high speed response.

[0069] (glass transition point) In addition, the glass transition point (glass transition temperature) of the electron injection area in Embodiment Mode 2 is preferably 100°C or higher, and more preferably 105 to 200°C. By limiting the glass transition point of the electron injection area in this manner, the organic EL element 100 can have an upper temperature limit of 85°C or higher with ease. Thus, even when current flows from the current injection layer to the organic light emitting medium to generate Joule heat in light emission, the tendency of the electron injection area to be damaged in a short time is reduced, leading to longer life of the organic EL element. Note that the glass transition point of the electron injection area can be obtained as a change in specific heat from a specific heat curve that is obtained by heating the components of the electron injection area under the condition of a rate of temperature increase of 10 °C /minute in a nitrogen stream using a differential scanning calorimeter (DSC). This can be applied to other Embodiment Modes and Embodiments.

[0070] (energy gap) In addition, the energy gap (band gap energy) of the electron injection area in Embodiment Mode 2 is preferably 2.7 eV or more, and more preferably 3.0 eV or more. By thus setting the value of energy gap to a predetermined value or more, for example 2.7 eV or more, fewer holes move to the electron injection area across the organic light emitting medium. Accordingly, the efficiency of recombination between holes and electrons is improved, the light emission luminance of the organic EL element increases, and the electron injection area itself can be prevented from emitting light.

[0071] (structure of electron injection area) In addition, the structure of the electron injection area in Embodiment Mode 2 is not specifically limited, and it may be a two-layer structure or a three-layer structure as well as a single layer structure. Further, the thickness of the electron

injection area is not specifically limited, though it preferably ranges, for example, from 0.1 nm to 1  $\mu$ m, and more preferably from 1 to 50 nm.

[0072] (method for forming electron injection area) Next, a method for forming the electron injection area is described. The method for forming the electron injection area is not specifically limited as long as a thin film layer with an even thickness can be formed. For example, a known method such as an evaporation method, a spin coating method, a casting method, and an LB method can be applied. Note that an aromatic ring compound that does not contain a nitrogen atom and a reducing dopant are preferably evaporated at the same time, and this evaporation method is described in detail in Embodiment Mode 3.

[0073] In addition, the electron injection area and the organic light emitting medium are preferably formed by the same method. For example, if the organic light emitting medium is formed by an evaporation method, it is preferable that the electron injection area be also formed by the evaporation method. Such deposition by the same method allows the electron injection area and the organic light emitting medium to be formed continuously, which is advantageous in simplification of equipment and reduction in manufacturing time. Further, since the electron injection area and the organic light emitting medium are rarely oxidized, the light emission luminance of the organic EL element can also be improved.

[0074] [Embodiment Mode 3] Next, Embodiment Mode 3 of the invention is described with reference to FIGS. 3 and 4. Embodiment Mode 3 provides a method for manufacturing a first organic EL element, where the composition ratio of constituent materials can be made uniform even when an organic light emitting layer and the like have a large area, variations in driving voltage of the organic EL element can be reduced, and life homogenization and space savings can be achieved. That is to say, Embodiment Mode 3 provides an evaporation method for an organic EL element thin film layer, where a vacuum evaporation apparatus 201 as shown in FIGS. 3 and 4 is used as an example, and deposition is performed by simultaneously evaporating different evaporation materials from a plurality of evaporation sources 212A to 212F disposed to face a substrate 203. The evaporation method is characterized by providing the substrate 203



with a rotation axis line 213A for rotating the substrate 203, disposing each of the evaporation sources 212A to 212F apart from the rotation axis line 213A of the substrate 203, and evaporating while rotating the substrate 203.

5 [0075] Here, the vacuum evaporation apparatus 201 shown in FIGS. 3 and 4 includes a vacuum chamber 210, a substrate holder 211 for fixing the substrate 203, which is provided at the top of the vacuum chamber 210, and the plurality of (six) evaporation sources 212A to 212F to be filled with evaporation materials, which are provided under the substrate holder 211 so as to face the substrate holder 211. The inside of the vacuum chamber 210 can be maintained under  
10 predetermined reduced pressure by an evacuation means (not shown). Note that although the six evaporation sources are shown in the drawings, the invention is not limited to this, and five or less or seven or more evaporation sources may be provided.

[0076] In addition, the substrate holder 211 includes a holding portion 212 for supporting the  
15 periphery of the substrate 203, and is constituted so as to hold the substrate 203 in a horizontal position in the vacuum chamber 210. A rotation axis portion 213 for rotating (revolving) the substrate 203 is provided in a perpendicular direction at the center of the top surface of the substrate holder 211. The rotation axis portion 213 is connected to a motor 214 that is a rotation drive means. The rotation of the motor 214 rotates the substrate holder 211 as well as  
20 the substrate 203 supported by the substrate holder 211 around the rotation axis portion 213. In other words, the center of the substrate 203 is provided with the rotation axis line 213A in a perpendicular direction by the rotation axis portion 213.

[0077] Specifically described next is a method for forming the organic light emitting layer 16  
25 and the electron injection layer 14 over the substrate 203 using such a vacuum evaporation apparatus 201. First, the plane square substrate 203 as shown in FIG. 2 is prepared and locked in the holding portion 212 of the substrate holder 211 so as to be kept in a horizontal position. The substrate 203 held in a horizontal position shown in FIG. 2 illustrates this state.

30 [0078] Here, on a virtual circle 221, the evaporation sources 212 are respectively filled with a

material for a first organic semiconductor layer, a material for a first inorganic charge-barrier layer, a material for an organic light emitting layer, a material for a second organic semiconductor layer, a material for a second inorganic charge-barrier layer, and a material for a cathode. Then, the pressure of the vacuum chamber 210 is reduced by the evacuation means to a predetermined vacuum level, for example  $1.0 \times 10^{-4}$  Torr. Note that the organic light emitting layer 16 and the like are also preferably formed by evaporating two or more kinds of electron transporting compounds, uniformly evaporating a hole transporting compound and an electron transporting compound in combination, or evaporating compounds so that an electron transporting compound closer to the cathode has a higher concentration than a hole transporting compound.

[0079] Then, each of the evaporation sources 212 is heated to evaporate each constituent material, while the motor 214 is rotated and driven to rotate the substrate 203 around the rotation axis line 213A at a predetermined speed, for example 1 to 100 rpm. In this manner, a plurality of evaporation materials are simultaneously evaporated while rotating the substrate 203, thereby forming the organic light emitting layer 16 and the like.

[0080] In addition, as shown in FIG. 4, the evaporation sources 212B and 212C are provided, for example, at a predetermined distance M from the rotation axis line 213A of the substrate 203 in a horizontal direction. Accordingly, the rotation of the substrate 203 can regularly change the incident angle of the two kinds of evaporation materials to the substrate 203. Thus, the evaporation materials can be uniformly attached to the substrate 203, thereby certainly forming a thin film layer with a uniform composition ratio of evaporation materials, for example a concentration unevenness of  $\pm 10\%$  (molar conversion) in the film surface of the electron injection layer 14. Further, when the evaporation is performed in this manner, the substrate is not required to orbit and space and equipment for the orbit are not necessary; therefore, deposition can be performed with the minimum space and at low cost. Note that the orbit of the substrate means that the substrate is rotated around a rotation axis that is present outside the substrate, and requires a larger space than in the case of the rotation.

[0081] In addition, when the manufacturing method of Embodiment Mode 3 is implemented, the shape of the substrate 203 is not specifically limited. For example, when the substrate 203 is a short side flat plate as shown in FIG. 3, it is desirable that the plurality of evaporation sources 212A to 212F be provided on the circumference of the virtual circle 221 with a center on the rotation axis line 213A of the substrate 203 so that  $M > (1/2) \times L$  is satisfied if the radius of the virtual circle 221 is M and the length of one side of the substrate 203 is L. Note that if each length of the sides of the substrate 203 is not the same but different, the length of the longest side is to be L. According to such a structure, the incident angles of the evaporation materials from the plurality of evaporation sources 212A to 212F to the substrate 203 can be made equal to each other; therefore, the composition ratio of the evaporation materials can be controlled more easily. Further, since such a structure allows the evaporation materials to be evaporated at a constant incident angle with respect to the substrate 203, perpendicular incidence is not performed and the uniformity of the composition ratio in the film surface can be further improved.

[0082] In addition, when the manufacturing method of Embodiment Mode 3 is implemented, it is desirable that each of the evaporation sources 212A to 212F be provided at an angle of  $360^\circ/n$  from the center of the virtual circle 221 as shown in FIG. 3, if the plurality of evaporation sources 212A to 212F are provided on the circumference of the virtual circle 221 with a center on the rotation axis line 213A of the substrate 203, and the number (quantity) of the plurality of evaporation sources 212A to 212F is n. For example, when six evaporation sources 212 are provided, each of them is preferably formed at an angle of  $60^\circ$  from the center of the virtual circle 221. As a result, the plurality of evaporation materials can be deposited on each part of the substrate 203 so as to overlap sequentially, thereby easily forming thin film layers having composition ratios regularly different in the thickness direction of the film.

[0083]

[Embodiment] [Embodiment 1]

(1) Preparation for manufacturing of organic EL element

In order to manufacture an organic EL element of Embodiment 1, first, a transparent electrode film of ITO is formed as an anode layer over a transparent glass substrate with a thickness of 1.1

mm, a longitudinal side of 200 mm, and a lateral side of 200 mm. Then, the glass substrate provided with the anode layer is ultrasonically cleaned in isopropyl alcohol and dried in a N<sub>2</sub> (nitrogen gas) atmosphere, then further cleaned for 10 minutes using UV (ultraviolet) and ozone. Hereinafter, the glass substrate and the anode layer are collectively referred to as a substrate.

Subsequently, the cleaned substrate is attached to a substrate holder of a vacuum chamber in a vacuum evaporation apparatus (product of ULVAC Japan, Ltd.), and evaporation sources are respectively filled with a material for an organic semiconductor layer (copper phthalocyanine and DDQ), a material for an inorganic charge-barrier layer (SiO<sub>2</sub>), an organic light emitting layer (DPVTP and DPAVB<sub>i</sub>), a material for an electron injection layer (Alq), and a material for a cathode layer (aluminum and lithium). Note that the structural formulas of DPVTP, DDQ, and DPAVB<sub>i</sub> are shown in the following formulas (7), (8), and (9) respectively.

[0084]

[Chemical Formula 7]

[0085]

[Chemical Formula 8]

[0086]

[Chemical Formula 9]

[0087] (2) Manufacturing of organic EL element

After the pressure of the vacuum chamber is reduced to a vacuum level of  $1 \times 10^{-6}$  Torr, a first organic semiconductor layer with a thickness of 600 Å, a first inorganic charge-barrier layer with a thickness of 50 Å, an organic light emitting layer with a thickness of 400 Å, an electron injection layer with a thickness of 200 Å, and a cathode layer with a thickness of 2000 Å are sequentially stacked over the anode layer formed on the substrate, thereby obtaining an organic EL element. When the first organic semiconductor layer is formed, copper phthalocyanine and DDQ are simultaneously evaporated in accordance with the method described in Embodiment Mode 3 at a speed of 50 Å/second and a speed of 1 Å/second respectively. When the first

inorganic charge-barrier layer is formed,  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ) is evaporated at a speed of 1 Å/second. When the organic light emitting layer is formed, DPVTP and DPAVB<sub>i</sub> are simultaneously evaporated at a speed of 50 Å/second and a speed of 1 Å/second respectively. When the electron injection layer is formed, Alq is evaporated at a speed of 2 Å/second. In addition, when the cathode layer is formed, aluminum and lithium are simultaneously evaporated at a speed of 10 Å/second and a speed of 0.1 Å/second respectively. Note that the organic EL element is manufactured without breaking the vacuum state from the formation of the organic light emitting layer to the formation of the cathode layer.

[0088] (3) Evaluation of organic EL element

A DC voltage of 8 V is applied between the two electrodes provided that the cathode layer of the obtained organic EL element is the negative (-) electrode and the anode layer thereof is the positive (+) electrode. At this time, the current density is 1.8 mA/cm<sup>2</sup>, the light emission luminance is 92 cd/m<sup>2</sup>, and blue light is emitted. In addition, when the obtained organic EL element is driven with a constant current of 10 mA/cm<sup>2</sup>, leakage current is not generated even after 1000 hours.

[0089] [Embodiment 2] In Embodiment 2, an organic EL element is manufactured in the same manner as in Embodiment 1, except that TPDP represented by the following formula (10) (in the formula (10), m and n each are an integer of 1 to 10) and iron chloride (weight ratio 100 : 5) are used instead of copper phthalocyanine and DDQ used for the organic semiconductor layer in Embodiment 1. Then, a DC voltage of 8 V is applied to evaluate the light emitting state. As a result, the current density is 1.6 mA/cm<sup>2</sup>, the light emission luminance is 82 cd/m<sup>2</sup> at this time, and blue light is emitted. In addition, when the obtained organic EL element is driven with a constant current of 10 mA/cm<sup>2</sup>, leakage current is not generated even after 1000 hours.

[0090]

[Chemical Formula 10]

[0091] [Embodiment 3] In embodiment 3, an organic EL element is manufactured in the same

manner as in Embodiment 1, except that PMMA as a binder and antimony-doped tin oxide as conductive particles (weight ratio 1 : 1) are used instead of copper phthalocyanine and TCNQ used for the organic semiconductor layer in Embodiment 1. Then, a DC voltage of 8 V is applied to evaluate the light emitting state. As a result, the current density is 1.5 mA/cm<sup>2</sup>, the light emission luminance is 76 cd/m<sup>2</sup> at this time, and blue light is emitted. In addition, when the obtained organic EL element is driven with a constant current of 10 mA/cm<sup>2</sup>, leakage current is not generated even after 1000 hours.

[0092] [Embodiment 4] In Embodiment 4, an organic EL element is manufactured in the same manner as in Embodiment 1, except that Li<sub>2</sub>O is evaporated to have a thickness of 10 Å instead of Alq used for the electron injection layer in Embodiment 1 and phthalocyanine and Li are simultaneously evaporated at a speed of 20 Å/cm<sup>2</sup> so as to have a thickness of 200 Å. Then, a DC voltage of 8 V is applied to evaluate the light emitting state. As a result, the current density is 1.7 mA/cm<sup>2</sup>, the light emission luminance is 83 cd/m<sup>2</sup> at this time, and blue light is emitted. In addition, when the obtained organic EL element is driven with a constant current of 10 mA/cm<sup>2</sup>, leakage current is not generated even after 1000 hours.

[0093] [Comparative Example 1] In Comparative Example 1, an organic EL element is manufactured in the same manner as in Embodiment 1, except that the organic charge-barrier layer in Embodiment 1 is not provided. Then, a DC voltage of 8 V is applied to evaluate the light emitting state. As a result, the current density is 2.2 mA/cm<sup>2</sup>, the light emission luminance is 41 cd/m<sup>2</sup> at this time, and blue light is emitted. In addition, when the obtained organic EL element is driven with a constant current of 10 mA/cm<sup>2</sup>, leakage current is generated after 1000 hours, and the voltage rises to 11 V.

[0094] [Comparative Example 2] In Comparative Example 2, an organic EL element is manufactured in the same manner as in Embodiment 1, except that DDQ used with copper phthalocyanine in Embodiment 1 is not used and the organic semiconductor layer is not formed. Then, a DC voltage of 8 V is applied to evaluate the light emitting state. As a result, the current density is significantly reduced to as low as 0.7 mA/cm<sup>2</sup>, the light emission luminance is 30

cd/m<sup>2</sup> at this time, and blue light is emitted. In addition, when the obtained organic EL element is driven with a constant current of 10 mA/cm<sup>2</sup>, leakage current is not generated even after 1000 hours.

5 [0095]

[Effect of the Invention] As specifically described above, according to the organic EL element of the invention, improvement in light emission efficiency (as an example, a light emission luminance of 30 cd/m<sup>2</sup> or more) in low voltage drive (as an example, a DC voltage of 7 V or less) can be achieved by oxidizing an organic light emitting substance around the interface with an anode layer using an oxidizing dopant and the like.

[0096] In addition, according to the method for manufacturing an organic EL element of the invention, a step of oxidizing an organic light emitting substance around the interface with an anode layer is included. As a result, an organic EL element with high light emission efficiency (as an example, a light emission luminance of 30 cd/m<sup>2</sup> or more) can be effectively provided in low voltage drive (as an example, a DC voltage of 7 V or less).

#### [Brief Description of Drawings]

FIG. 1 is a cross sectional view of an organic EL element in Embodiment Mode 1.

20 FIG. 2 is a cross sectional view of an organic EL element in Embodiment Mode 2.

FIG. 3 is a perspective view of a vacuum evaporation apparatus in Embodiment Mode 3.

FIG. 4 is a cross sectional view of a vacuum evaporation apparatus in Embodiment Mode 3.

FIG. 5 is a cross sectional view of a conventional organic EL element (part 1).

FIG. 6 is a cross sectional view of a conventional organic EL element (part 2).

25

#### [Description of Reference Numerals]

10: anode layer 12: first organic semiconductor layer 14: first inorganic charge-barrier layer

16: organic light emitting layer 18: second inorganic charge-barrier layer 20: second organic

semiconductor layer 22: cathode layer 24: electron injection layer 100, 102: organic EL

30 element 201: vacuum evaporation apparatus 203: substrate 210: vacuum chamber 211:

substrate holder 212: holding portion 212A to 212F: evaporation sources 213: rotation axis  
portion 213A: rotation axis line 214: motor 221: virtual circle



Family list

1 application(s) for: JP2000315581

**1**

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND  
MANUFACTURE THEREOF**

**Inventor:** KAWAMURA HISAYUKI

**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO

**EC:**

**IPC:** H05B33/10; H01L51/50; H05B33/12; (+10)

**Publication info:** JP2000315581 (A) — 2000-11-14

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-315581  
(P2000-315581A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A 3 K 0 0 7
			C
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-124476

(22) 出願日 平成11年4月30日 (1999. 4. 30)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 AB18

CA01 CB01 DA00 DB03 EB00

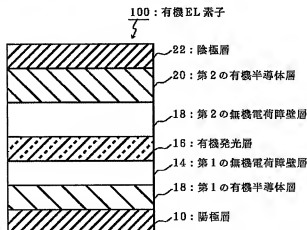
FA01

## (54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 駆動電圧が低く、発光輝度が高い有機EL素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極層と陰極層との間に有機発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、陽極層と陰極層の間に有機半導体層を設けるとともに、有機発光層の両側あるいはいずれか一方の側に無機電荷障壁層を設けて構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極層と陰極層との間に有機発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記陽極層と前記陰極層の間にさらに有機半導体層を設けるとともに、

前記有機発光層の両側あるいはいずれか一方の側に無機電荷障壁層を設けることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記有機半導体層の比抵抗が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記有機半導体層の厚さを $0.1 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記有機半導体層が、有機化合物および酸性ドープメントの組み合わせ、有機化合物および還元性ドープメントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記陽極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、シリコン化合物、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{InGaIn}$ 、 $p$ 型の $a-\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  ( $0.5 < x < 1$ )、 $a-\text{Si}_{1-x}\text{N}_x$  ( $0.4 < x < 1$ ) および、ダイヤモンドカーボンからなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物、あるいは下群A群から選択される少なくとも一つの化合物およびB群から選択される少なくとも一つの化合物の組み合わせであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

A群: Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイドまたは窒化物

B群: 周期率表5A～8族の化合物

【請求項6】 前記陰極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、アルカリ金属のカルコゲナイド、アルカリ土類金属のカルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化合物およびアルカリ土類金属のハロゲン化合物からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記陰極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $n$ 型の $a-\text{SiC}$ 、 $n$ 型の $a-\text{Si}_{1-x}\text{N}_x$  ( $0.1 < x < 0.7$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記無機電荷障壁層の厚さを $1 \sim 1,000 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記有機発光層における電子移動度を $\mu_a$ 、正孔移動度を $\mu_h$ としたときに、下記条件を満足することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$\mu_h > \mu_a > \mu_v / 1000$$

【請求項10】 請求項1～9のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記陽極層と有機発光層との間および前記陰極層と有機発光層との間、あるいはいずれか一方の間に、有機半導体層および無機電荷障壁層を蒸着あるいはスパッタリング法により形成する工程を設けることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」とも称する。）に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンターヘッドの光源等において好適な有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の有機EL素子の一例が、例えば米国特許5,853,905号公報に開示されている。この有機EL素子40は、発光の効率化や耐久性を改良することを目的とし、図5に示すように、陽極3/第1の絶縁層32/有機発光層34/第2の絶縁層36/陰極38から構成されている。第1の絶縁層32は電子障壁機能を、第2の絶縁層36は正孔障壁機能をそれぞれ発揮するために設けられている。また、第1および第2の絶縁層32、36は、それぞれ陽極30および陰極38からトンネル効果により、電荷が注入されるような厚さに構成されている。

【0003】 また、特開平4-297076号公報には、図6に示すように、陰極層58と透明電極である陽極層50との間に、三層の有機膜52、54、56を挟んだ有機膜積層を含む有機EL素子60が開示されている。この有機EL素子60は、第1および第2の有機膜52、54によってキャリアを発光層56内に閉じ込め、低い駆動電圧において、高い発光輝度（発光効率）を得ることを目的としている。したがって、三層の有機膜52、54、56のうち、陰極層58と接する第1の有機膜52には、ドナー性不純物をドーピングしており、陽極層50と接する第2の有機膜54にはアクセプタ性不純物をドーピングしており、中間層を発光層56と構成している。さらに、ドナー性不純物がドーピングされた第1の有機膜52の電子親和力と、有機発光層の電子親和力との

差を、0.5 eV以上の値としてある。

【0004】一方、本発明の出願人は、特開平3-77299において、既に低電圧駆動が可能であり、高輝度の発光を得ることができる有機EL素子を提案している。この有機EL素子は、具体的に、陽極/無機アモルファス質正孔注入輸送層/電子障壁層/発光層/陰極や、陰極/発光層/正孔障壁層/無機アモルファス質電子注入輸送層/陰極や、陽極/無機アモルファス質正孔注入輸送層/電子障壁層/発光層/正孔障壁層/無機アモルファス質電子注入輸送層/陰極の構成を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許5,853,905号公報に開示された有機EL素子は、駆動電圧が高いという問題が見られた。また、特開平4-297076号公報に開示された有機EL素子は、第1および第2の有機膜52、54を電荷障壁層としているため、電荷閉じ込め効果や耐久性の向上に乏しいという問題が見られた。また、第2の有機膜54において、CN置換化合物やキノン化合物をアクセプター性不純物として用いているため、第1および第2の有機膜52、54を構成する化合物と反応して、電荷移動錯体または励起錯体（エキシプレックス）を形成しやすい傾向があり、そのため、有機EL素子の発光輝度が低下したり、耐久性に乏しいという問題が見られた。また、第1の有機層と有機発光層との間の電子親和力差から、有機発光層と第1の有機層との接合がブロッキング接合となり、第1の有機層から有機発光層への電子注入性が不利となりやすいという問題が見られた。

【0006】さらに、特開平3-77299で提案した有機EL素子は、5V以下の低電圧駆動が可能であり、しかも高輝度の発光を得ることができるものの、無機アモルファス質正孔注入輸送層や無機アモルファス質電子注入輸送層を製膜するに際して、プラズマCVD等の特殊な製造装置を使用する必要がある。

【0007】そこで、本発明の発明者は上記問題を鋭意検討したところ、有機半導体層および無機電荷障壁層を併設することにより、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度を得られることを見出した。すなわち、本発明は、製造が容易であり、しかも、駆動電圧が低く、発光輝度が高い有機EL素子およびこのような有機EL素子が効率的に得られる製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の有機EL素子の態様によれば、陽極層と陰極層との間に有機発光層を挟持してなる有機EL素子であって、陽極層と陰極層との間に有機半導体層を設けるとともに、有機発光層の両側あるいはいずれか一方の側に無機電荷障壁層を設けることを特徴としている。このように構成すると、有機半導体層を介するため陽極層あるいは陰極層が有機発光層に直

接接触することがなくなり、正孔や電子の注入性が良好となるため、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。また、有機発光層と接して耐久性が高く、有機発光層に影響を与えることのない無機電荷障壁層を設けているため、優れた電荷閉じ込め効果が得られ、さらに、有機EL素子の耐久性が向上するとともに、発光輝度を高めることができる。

【0009】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機半導体層の比抵抗を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、正孔や電子の注入性がより良好となり、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。

【0010】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機半導体層の厚さを0.1~500nmの範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、正孔や電子の注入性がより良好となり、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。

【0011】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機半導体層が、有機化合物および酸化性ドープバントの組み合わせ、有機化合物および還元性ドープバントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせであることが好ましい。このように構成すると、陽極層においては正孔の注入性が、陰極層においては電子の注入性がより良好となり、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。

【0012】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、陽極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、酸化シリコン、ZnO、GaN、InGaN、p型の $a-\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  ( $0.5 < x < 1$ )  $a-\text{Si}_{1-x}\text{N}_x$  ( $0.47 < x < 0.57$ ) かなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物、あるいはA群から選択される少なくとも一つの化合物およびB群から選択される少なくとも一つの化合物の組み合わせであることが好ましい。

A群：Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイドまたは窒化物  
B群：周期率表5A~8族の化合物  
このように構成すると、より優れた電子の閉じ込め効果が得られるとともに、有機EL素子の耐久性がより向上する。

【0013】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、陰極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、アルカリ金属のカルコゲナイド、アルカリ土類金属のカルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化合物およびアルカリ土類金属のハロゲン化合物かなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物であることが好ましい。

【0014】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、陰極層と有機発光層との間に設けた無機電荷障壁層が、 $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$

1、BaO、SrO、MgO、MgF<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、n型のa-SiC、a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (0.47<x<0.57) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物から選択される少なくとも一つの化合物の組み合わせであることが好ましい。このように構成すると、より優れた正孔の閉じ込め効果が得られるとともに、有機EL素子の耐久性がより向上する。

【0015】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、無機電荷障壁層の厚さを1~1,000nmの範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、より優れた電荷の閉じ込め効果が得られるとともに、有機EL素子の耐久性がより向上する。

【0016】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機発光層における電子移動度を $\mu_e$ 、正孔移動度を $\mu_h$ としたときに、下記条件を満足することが好ましい。

$$\mu_h > \mu_e > \mu_h / 1000$$

このように構成することにより、有機発光層において電子と、正孔とを効率的に再結合させることができ、低電圧の電圧印加であっても高い発光強度を得ることができる。なお、有機発光材料における電子移動度( $\mu_e$ )および正孔移動度( $\mu_h$ )は、タイムオブフライト(TOF)法を用いて、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$ の直流電圧を印加した条件で測定することができる。

【0017】また、本発明の別の態様は、有機EL素子の製造方法であって、陽極層と有機発光層との間および陰極層と有機発光層との間、あるいはいずれか一方の間には、有機半導体層および無機電荷障壁層を蒸着法あるいはスパッタリング法により形成する工程を設けることを特徴としている。このように実施すると、大面積であっても均一な厚さを有する製膜が可能となり、しかも、製造装置が全体として簡易となり、有機EL素子を安価に得ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面では、断面を表すハッチングを省略する場合がある。

【0019】【第1の実施形態】まず、図1を参照して、本発明の有機EL素子における第1の実施形態について説明する。図1は、有機EL素子100の断面図であり、陽極層10、第1の有機半導体層12、第1の無機電荷障壁層14、有機発光層16、第2の無機電荷障壁層18、第2の有機半導体層20、陰極層22を、基板上(図示せず。)に順次に層積した構造を有していることを表している。以下、第1の実施形態における特徴的な部分である有機発光層16、第1および第2の有機

半導体層12、18、第1および第2の無機電荷障壁層14、20について中心に説明する。したがって、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層22の構成や製法については、一般的な構成を採ることができるため、簡単に説明するものとする。

【0020】(1)有機発光層

(有機発光物質)有機発光層の構成材料として使用する有機発光物質は、以下の3つの機能を併せ持つことが好ましい。

(a)電荷の注入機能：電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができる一方、陰極層あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能

(b)輸送機能：注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能

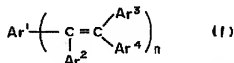
(c)発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能

ただし、上記(a)~(c)の各機能全てを併せ持つことは、必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性より大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適な層がある。したがって、本発明においては、有機発光層に下記一般式(1)~

(3)で表されるスチリル基を有する有機発光物質(芳香族環化合物と称する場合がある。)を使用することが好ましい。なお、下記一般式(1)~(3)に含まれるスチリル基としては、さらに下記一般式(4)で表されるスチリル基が好ましい。

【0021】

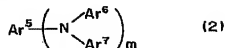
【化1】



【0022】【一般式(1)中、Ar<sup>1</sup>は、炭素数が6~40の芳香族基であり、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、およびAr<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基であって、少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数nは、1~6の整数である。】

【0023】

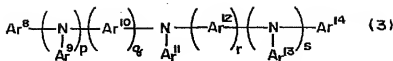
【化2】



【0024】【一般式(2)中、Ar<sup>5</sup>は、炭素数が6~40の芳香族基であり、Ar<sup>6</sup>およびAr<sup>7</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基であり、Ar<sup>6</sup>、Ar<sup>6</sup>およびAr<sup>7</sup>の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数mは、1~6の整数である。】

【0025】

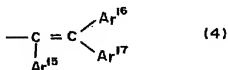
【化3】



【0026】[一般式(3)中、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ は、それぞれ炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^p$ および $\text{Ar}^q$ は、水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は、それぞれ0または1である。]

【0027】

【化4】



【0028】[一般式(4)中、 $\text{Ar}^{15}$ 、 $\text{Ar}^{16}$ 、および $\text{Ar}^{17}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基である。]

【0029】また、一般式(1)～(3)で表される有機発光物質において、炭素数が6～40の芳香族基のうち、好ましい核原子数5～40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ビレニル、クリセニル、コロニル、ピフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル等が挙げられる。

【0030】なお、炭素数が6～40の芳香族基は、さらに置換基により置換されているのも良く、好ましい置換基として、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0031】また、一般式(1)～(3)で表される有機発光物質において、好ましい核原子数5～40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ビレニル、クリセニル、コロニル、ピフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオ

フェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル等が挙げられる。

【0032】また、有機発光層に、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体を併用することも好ましい。また、ジスチルアリール骨格の有機発光材料、例えば、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ピフェニル等をホストとし、当該ホストに青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいはホストと同様の蛍光色素をドープした発光材料を併用することも好適である。

【0033】また、優れた密着性が得られ、有機発光層にスムーズに電子が移動できるとともに、機械的強度を向上させることができる観点から、陰極と有機発光層との間に電子注入層を設けた場合には、この電子注入層の構成材料と有機発光層の構成材料とを部分的に一致させることが好ましい。すなわち、有機発光層と電子注入層とに、上述した一般式(1)～(3)で表される芳香族環化合物をそれぞれ使用することが好ましい。なお、有機発光層に電子注入層を設けた場合には、同一種類の芳香族環化合物を使用することが好ましい。例えば、有機発光層において、同一種類の芳香族環化合物を50重量%以上使用することが好ましく、60重量%以上使用することがより好ましい。

【0034】(形成方法) 次に、有機発光層を形成する方法について説明する。例えば、蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、上述したように、電子注入層と有機発光層とは、同一方法で形成することが好ましく、例えば、電子注入層を蒸着法で製膜する場合には、有機発光層も蒸着法で製膜することが好ましい。

【0035】また、有機発光層は、気相状態の材料化合物から沈着されて形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化されて形成された膜である、分子堆積膜とすることが好ましい。通常、この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子層膜)とは、凝集構造や高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。さらには、樹脂等の結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、有機発光層を形成することができる。

【0036】(有機発光層の膜厚) このようにして形成された有機発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、5 nm～5 μm

mの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、有機発光層の膜厚が5 nm未満となると、発光輝度が低下する場合がありますためであり、一方、有機発光層の膜厚が5  $\mu$ mを超えると、印加電圧の値が高くなる傾向がある。したがって、有機発光層の膜厚を10 nm $\sim$ 3  $\mu$ mの範囲内の値とすることがより好ましく、20 nm $\sim$ 1  $\mu$ mの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0037】(2)有機半導体層

第1および第2の有機半導体層は、それぞれ正孔および電子の注入性を容易にするために設けられている。すなわち、陽極層および陰極層に直接絶縁層である有機発光層を接触させても、それぞれ正孔注入に対するエネルギー障壁や電子注入に対するエネルギー障壁が大きい場合、正孔および電子の注入性がそれぞれ困難である。それに対して、第1および第2の有機半導体層を設けることにより、正孔注入や電子注入に対するエネルギー障壁を小さくすることができる。したがって、正孔および電子の注入性が容易になるため、駆動電圧を低く、例えば10 V以下の値とすることができる。また、このような有機半導体層であれば、プラズマCVD装置等を用いずに、比較的構造が簡易である真空蒸着装置や熱CVD装置等を用いて容易に製膜することができる。したがって、有機半導体層とすることにより、無機半導体層を設けた場合と比較して、製造上の利点を得ることができる。

#### 【0038】①構成材料

有機半導体層は、有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせ、有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせであることが好ましい。

【0039】具体的に、有機化合物および導電性微粒子の好ましい組み合わせとしては、有機E L素子に通常用いられる有機化合物、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリアニリン、ポリスチレン、アミン誘導体、ポリフィリン、フタロシアニン類等に対して、導電性金属粒子や導電性無機粒子を混合分散した材料が挙げられる。また、導電性微粒子の種類としては、金、銀、銅、ニッケル、半田、アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、導電性金属粒子の平均粒子径を0.001 $\sim$ 1  $\mu$ mの範囲内の値とすることが好ましい。さらに、導電性微粒子の添加量を、有機化合物100重量部に対して、0.1 $\sim$ 50重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

【0040】また、有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせとしては、ポリビニルカルバゾール、ポリアニリン、主鎖にアミンを含有するポリカーボネート又はポリエーテル、ポリサルフォン、ポリフィリン、銅フタロシアニン等の有機化合物に、キノン誘導体、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、ハロゲン化金属塩、ルイス酸塩、フラベン類、および有機酸塩等の酸化性ドー

パントを組み合わせた例が挙げられる。したがって、より具体的な有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせとしては、ポリビニルカルバゾールおよび塩化アンチモン、ポリアニリンおよび塩化アンチモン、アミン誘導体およびC60、NPDおよびチオクトン、ポリフィリンおよびTCNQ、銅フタロシアニンおよびTCNE、アミノオリゴマーおよびDDQ、またはアミンデンドリマーおよびDDQ等を挙げることができる。

【0041】なお、有機化合物と酸化性ドーパントとを組み合わせる場合、有機化合物に対する添加比率を1:1 $\sim$ 20:1(モル比)の範囲内の値とすることが好ましい。有機化合物と酸化性ドーパントとの添加比率がこれらの範囲外となると、有機E L素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる場合があるためである。したがって、有機化合物と酸化性ドーパントとの添加比率を1:1 $\sim$ 10:1(モル比)の範囲内の値とすることがより好ましく、1:1 $\sim$ 5:1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0042】また、有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせとしては、Alq、DPAVB iまたはPBD等からなる有機化合物に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの還元性ドーパントを組み合わせることが好ましい。さらに、還元性ドーパントの添加量と、酸化性ドーパントの有機化合物に対する添加比率と同様の値とすることができる。なお、前記有機化合物は電子輸送性の方が好ましく、又、前記アルカリ金属はCs、およびLiが好ましい。

【0043】以上説明した有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせ、有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせは、それぞれ第1および第2の有機半導体層に好適に使用することができる。ただし、第1の有機半導体層には、正孔注入性がより良好となることから有機化合物および酸化性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせがより好ましい。また、第2の有機半導体層には、電子注入性がより良好となることから有機化合物および還元性ドーパントの組み合わせ、あるいは有機化合物および導電性微粒子の組み合わせがより好ましい。

#### 【0044】②比抵抗

第1および第2の有機半導体層の比抵抗を $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、比抵抗が $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となると、調接する有機E L素子間でショートが発生する場合があるためであり、一方、比抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、正孔および電子の注入性が低下する場合

があるためである。したがって、第1および第2の有機半導体層の比抵抗を $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることが好ましく、 $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0045】②厚さ

第1および第2の有機半導体層の厚さを $1 \sim 1,000 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、厚さが $1 \text{ nm}$ 未満となると、機械的強度が低下したり、正孔および電子の注入性が低下する場合があるためである。一方、厚さが $1,000 \text{ nm}$ を超えると、正孔および電子の注入性の向上性が逆に低下したり、あるいは製膜時間が著しく長くなる場合があるためである。したがって、第1および第2の有機半導体層の厚さを $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。

#### 【0046】(3) 無機電荷障壁層

第1および第2の無機電荷障壁層は、それぞれ正孔および電子の閉じ込め注入性を容易にするために設けられる。すなわち、第1の無機電荷障壁層は電子障壁層であり、有機発光層に接して陽極側に設けられている。したがって、有機発光層を透過しようとする電子を第1の無機電荷障壁層がエネルギー的に遮蔽し、有機発光層内に電子を有効に閉じ込めることができる。また、第2の無機電荷障壁層は正孔障壁層であり、有機発光層に接して陰極側に設けられている。したがって、有機発光層を透過しようとする正孔を第2の無機電荷障壁層がエネルギー的に遮蔽し、有機発光層内に正孔を有効に閉じ込めることができる。よって、このように第1および第2の無機電荷障壁層により、有機発光層内に閉じ込められた電子および正孔が効率的に再結合することができ、発光効率を高めることができる。なお、第1および第2の無機電荷障壁層を設けたとしても、エネルギー的に、第1の無機電荷障壁層が陽極層から輸送されてくる正孔の障壁となることは少なく、同様に、第2の無機電荷障壁層が陰極層から輸送されてくる電子の障壁となることは少ない。

#### 【0047】①構成材料

(第1の無機電荷障壁層) 陽極層と有機発光層との間に設けた第1の無機電荷障壁層が、シリコン酸化物、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{InGaN}$ 、 $p$ 型の $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x$  ( $0.5 < x < 1$ )、 $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x$  ( $0.4 < x < 1$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物、あるいは陰極層と有機発光層との間に設けた第2の無機電荷障壁層が、 $A$ 群から選択される少なくとも一つの化合物および $B$ 群から選択される少なくとも一つの化合物の組み合わせであることが好ましい。

A群:  $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ のカルコゲナイドまたは窒化物  
B群: 周期率表5A~8族の化合物

であることが好ましい。このような無機化合物を使用することにより、より優れた電子の閉じ込め効果が得ら

れ、また、有機EL素子の耐久性がより向上する。しかも、このような無機化合物であれば、有機発光層の構成材料と反応することもなく、有機発光層の構成材料の使用範囲が制限されることがない。

【0048】(第2の無機電荷障壁層) このような無機化合物の組み合わせを使用することにより、より優れた正孔の閉じ込め効果が得られ、また、有機EL素子の耐久性がより向上する。

【0049】また、第2の無機電荷障壁層を $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $n$ 型の $\text{a-SiC}$ 、 $n$ 型の $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x$  ( $0.1 < x < 0.7$ ) からなる群から選択される少なくとも一つの無機化合物から構成することも好ましい。このような無機化合物を使用することにより、より優れた正孔の閉じ込め効果が得られ、また、有機EL素子の耐久性がより向上する。しかも、このような無機化合物であれば、有機発光層の構成材料と反応することもなく、有機発光層の構成材料の使用範囲が制限されることがない。

#### 【0050】②厚さ

第1および第2の無機電荷障壁層の厚さを $1 \sim 1,000 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、厚さが $1 \text{ nm}$ 未満となると、機械的強度が低下したり、正孔および電子の閉じ込め性が低下する場合があるためである。一方、厚さが $1,000 \text{ nm}$ を超えると、正孔および電子の注入性の向上性が低下したり、あるいは製膜時間が著しく長くなる場合があるためである。したがって、第1および第2の無機電荷障壁層の厚さを $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。

#### 【0051】(4) 電極

(陽極層) 陽極層としては、仕事関数の大きい(例えば、 $4.0 \text{ eV}$ 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキシド( $\text{ITO}$ )、インジウムジタングステンオキシド、ズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができ。

【0052】また、陽極層の厚さも特に制限されるものではないが、 $10 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのが好ましく、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのが好ましい。さらに、陽極層に関しては、有機発光層から発射された光を外部に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。

【0053】(陰極層) 一方、陰極層には、仕事関数の小さい(例えば、 $4.0 \text{ eV}$ 未満) 金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の1種を単独で、



または2種以上を組み合わせて使用することができる。また陰極層の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10～200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0054】第2の実施形態第2の実施形態における有機EL素子102は、図2に示されるように、陽極層10、第1の有機半導体層12、第1の無機電荷障壁層14、有機発光層16、電子注入層24および陰極層22を、基板上（図示せず。）に順次積層した構造を有している。そして、第2の実施形態における有機EL素子102は、電子注入層24に、電子輸送性化合物と、還元性ドーパントとを含んで構成してある。すなわち、第2の実施形態においては、正孔の注入性を第1の有機半導体層12により、電子の注入性を電子注入層24により向上させるとともに、第1の無機電荷障壁層14により、電子障壁性を付与している。以下、第2の実施形態における特徴的な部分である電子注入層24について中心に説明するものとし、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層22等の構成や製法については第1の実施形態と同様の構成とすることができる。

#### 【0055】①電子注入域

（電子輸送性化合物）電子輸送性化合物としては、陰極から注入された電子を有機発光媒体に伝達する機能を有している化合物であれば、広く使用することができる。具体的に、例えば、窒素原子を含まない芳香族環からなる芳香族環化合物（単に、非窒素複素環化合物と称する場合がある。）や、含窒素複素環化合物を含有する有機化合物（単に、含窒素複素環化合物と称する場合がある。）を挙げることができる。

#### 【0056】①非窒素複素環化合物

非窒素複素環化合物は、すなわち、炭素（C）および水素（H）からなる芳香族環を含む化合物、または、炭素（C）、水素（H）および酸素（O）からなる芳香族環を含む化合物と定義される。ただし、芳香族環以外の分子中に窒素原子を含むことは差し支えなく、窒素原子を含まない芳香族環同士を、例えば窒素原子により結合することはむしろ好ましい。また、炭素および水素からなる芳香族環の化合物と、炭素、水素および酸素からなる芳香族環の化合物とは、それぞれ単独で使用しても良いし、あるいは組み合わせ使用しても良い。

【0057】このように非窒素複素環化合物を後述する還元性ドーパントと併用することにより、優れた電子注入性が得られるとともに、隣接する発光域の構成材料と反応することを抑制することができる。すなわち、非窒素複素環化合物は、炭素および水素からなる芳香族環、または炭素、水素および酸素からなる芳香族環から構成されており、窒素含有芳香族環や電気吸引基（例えば-CN基、-NO<sub>2</sub>基、アミド基、イミド基）といった窒素含有基を含んでいない。したがって、電子注入域と発光域との界面に、発光効率の低い電荷移動錯体またはエ

キシプレックスが発生することを効率的に抑制することができる。

【0058】好ましい非窒素複素環化合物として、アントラセン、フルオレン、ペリレン、ピレン、フェナントレン、クリセン、テトラセン、ルブレン、ターフェニレン、クォーターフェニレン、セクシフェニレン、トリフェニレン、ピセン、コロン、ジフェニルアントラセン、ペンツ[a]アントラセンおよびビナフタレンからなる群から選択される少なくとも一つの芳香族環を含む芳香族環化合物が挙げられる。また、非窒素複素環化合物は、スチリル基置換された芳香族環、ジスチリル基置換された芳香族環またはトリスチリル基置換された芳香族環を有するとともに良い。このようにスチリル基置換（ジスチリル基置換およびトリスチリル基置換を含む。以下、同様である。）された芳香族環を有することにより、有機EL素子の発光輝度や寿命をより向上させることができる。このようにスチリル基置換された基を含む芳香族環化合物としては、例えば、有機発光媒体に使用される一般式（1）～（3）で表される芳香族環化合物と同様の芳香族環化合物が挙げられる。

【0059】②含窒素複素環化合物  
また、電子輸送性化合物として、含窒素複素環化合物を挙げることができる。このように含窒素複素環化合物を用いた場合であっても、後述する還元性ドーパントのうち、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントを使用することにより、有機発光媒体材料と反応することを効率的に抑制して、高い発光輝度を得ることができる。

#### 【0060】②含窒素複素環化合物

また、電子輸送性化合物として、含窒素複素環化合物を挙げることができる。このように含窒素複素環化合物を用いた場合であっても、後述する還元性ドーパントのうち、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントを使用することにより、有機発光媒体材料と反応することを効率的に抑制して、高い発光輝度を得ることができる。

【0060】このような含窒素複素環化合物は、窒素原子を有する複素環を有する化合物と定義されるが、具体的に、含窒素錯体や含窒素環化合物が挙げられる。好ましい含窒素錯体として、8-キノリノール誘導体や配位体とする金属錯体やフタロシアニン誘導、あるいは金属フタロシアニンが挙げられる。また、好ましい含窒素環化合物としては、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノキサリン誘導体およびキノリン誘導体等を挙げることができる。さらに、含窒素複素環化合物として、アントロン誘導体、フレオレニリメタン誘導体、カルボジイミド、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物を使用することも好ましい。

【0061】（還元性ドーパント）第2の実施形態における電子注入域は、電子輸送性化合物とともに、還元性ドーパントを含有していることを特徴とする。

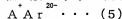
#### 【0062】①種類

還元性ドーパントとは、芳香族環化合物が酸化された場合に、それを還元できる物質と定義される。したがって、還元性ドーパントの種類は、一定の還元性を有するものであれば特に制限されるものではないが、有機半導体層に用いられる還元性ドーパントと同様の種類とするのが好ましい。

【0063】より具体的に、好ましいアルカリ金属としては、例えば、Li（リチウム、仕事関数：2.93 eV）、Na（ナトリウム、仕事関数：2.36 eV）、K（カリウム、仕事関数：2.3 eV）、Rb（ルビジウム、仕事関数：2.16 eV）およびCs（セシウム、仕事関数：1.95 eV）が挙げられる。なお、括弧内の仕事関数の値は、化学便覧（基礎編ⅡI，P493，日本化学会編）に記載されたものであり、以下同様である。また、好ましいアルカリ土類金属としては、例えば、Ca（カルシウム、仕事関数：2.9 eV）、Mg（マグネシウム、仕事関数：3.66 eV）、Ba（バリウム、仕事関数：2.52 eV）、およびSr（ストロンチウム、仕事関数：2.0～2.5 eV）が挙げられる。なお、ストロンチウムの仕事関数の値は、フィジックス オブ セミコンダクターデバイス（N. Y. ワイロー1969年，P366）に記載されたものである。また、好ましい希土類金属としては、例えば、Yb（イッテルビウム、仕事関数：2.6 eV）、Eu（ユーロビウム、仕事関数：2.5 eV）、Gd（ガドリウム、仕事関数：3.1 eV）およびEn（エルビウム、仕事関数：2.5 eV）があげられる。

【0064】また、好ましいアルカリ金属酸化物としては、例えば、Li<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>OおよびNaOがあげられる。また、好ましいアルカリ土類金属酸化物としては、例えば、CaO、BaO、SrO、BeOおよびMgOがあげられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaFおよびKFといったフッ化物のほかに、LiCl、KClおよびNaClがあげられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>およびBeF<sub>2</sub>といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。好ましい希土類ハロゲン化物としては、例えばLaF<sub>3</sub>、YbF<sub>3</sub>、EuF<sub>3</sub>などのフッ化物が挙げられる。

【0065】また、好ましい還元性ドーパントとして、アルカリ金属が配位した芳香族化合物も挙げられる。このアルカリ金属が配位した芳香族化合物は、例えば、下記一般式（5）で表される。



ただし、一般式（5）中のAは、アルカリ金属を表す。また、Ar<sup>20-</sup>は、炭素数10～40の芳香族化合物である。この（5）式で表される芳香族化合物としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、ジフェニルアントラセン、ターフェニル、クォーターフェニル、キンプフェニル、セクシフェニルおよびこれらの誘導体があげられる。

#### 【0066】②添加量

電子注入域における還元性ドーパントの添加量を、電子注入域を構成する材料全体を100重量%としたときに、0.01～50重量%の範囲内の値とすることが好

ましい。還元性ドーパントの添加量が、0.01重量%未満となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。一方、還元性ドーパントの添加量が50重量%を超えると、逆に、発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、発光輝度や寿命のバランスがより良好となる観点から、還元性ドーパントの添加量を0.2～20重量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0067】また、還元性ドーパントの添加量に關して、芳香族環化合物と還元性ドーパントとの添加比率を1:20～20:1（モル比）の範囲内の値とすることが好ましい。電子輸送性化合物と還元性ドーパントとの添加比率がこれらの範囲外となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、芳香族環化合物と還元性ドーパントとの添加比率を1:10～10:1（モル比）の範囲内の値とすることがより好ましく、1:5～5:1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0068】（電子親和力）また、第2実施形態における電子注入域の電子親和力を1.8～3.6 eVの範囲内の値とすることが好ましい。電子親和力の値が1.8 eV未満となると、電子注入性が低下し、駆動電圧の上昇、発光効率の低下をまねく傾向があり、一方で、電子親和力の値が3.6 eVを超えると、発光効率の低い錯体が発生しやすくなった。電子親和力の発生を効率的に抑制することができる。したがって、電子注入域の電子親和力を、1.9～3.0 eVの範囲内の値とすることがより好ましく、2.0～2.5 eVの範囲内の値とすることがさらに好ましい。また、電子注入域と有機発光媒体との電子親和力の差を1.2 eV以下の値とすることが好ましく、0.5 eV以下の値とすることがより好ましい。この電子親和力の差が小さいほど、電子注入域から有機発光媒体への電子注入が容易となり、高速応答可能な有機EL素子とすることができる。

【0069】（ガラス転移点）また、第2実施形態における電子注入域のガラス転移点（ガラス転移温度）を、100℃以上の値とすることが好ましく、より好ましくは、105～200℃の範囲内の値とすることである。このように電子注入域のガラス転移点を制限することにより、有機EL素子100の耐熱温度を容易に85℃以上とすることができる。したがって、発光時に、電流注入層から有機発光媒体へ電流が注入されてジュール熱が発生したとしても、電子注入域が短時間で破壊される傾向が少なくなり、有機EL素子の長寿命化を図ることができる。なお、電子注入域のガラス転移点は、電子注入域を構成する成分について、示差熱走査型熱量計（DSC）を用い、窒素気流中、昇温速度10℃/分の条件で加熱した場合に得られる比熱変化曲線から、比熱の変化点として求めることができる。この点、他の実施形態や実施例においても同様である。

【0070】(エネルギーギャップ) また、第2実施形態における電子注入域のエネルギーギャップ(バンドギャップエネルギー)を2.7 eV以上の値とすることが好ましく、3.0 eV以上の値とすることがより好ましい。このように、エネルギーギャップの値を所定値以上、例えば2.7 eV以上と大きくしておけば、正孔が有機EL素子の発光輝度を超えて電子注入域に移動することが少なくなる。したがって、正孔と電子との再結合の効率が向上し、有機EL素子の発光輝度が高まるとともに、電子注入域自体が発光することを回避することができる。

【0071】(電子注入域の構造) また、第2実施形態における電子注入域の構造についても、特に制限されるものではなく、一層構造に限らず、例えば、二層構造または三層構造であっても良い。また、電子注入域の厚さについて特に制限されるものではないが、例えば0.1 nm $\sim$ 1  $\mu$ mの範囲内の値とすることが好ましく、1 $\sim$ 50 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0072】(電子注入域の形成方法) 次に、電子注入域を形成する方法について説明する。電子注入域の形成方法については、均一な厚さを有する薄膜層として形成出来れば特に制限されるものではないが、例えば、蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。なお、窒素原子を含まない芳香族環化合物と、還元性ドーパントとは同時蒸着することが好ましいが、この蒸着法については、第3の実施形態において詳述する。

【0073】また、電子注入域と、有機発光媒体の形成方法を一致させることが好ましい。例えば、有機発光媒体を蒸着法で形成する場合に、電子注入域も蒸着法で形成するのが好ましい。このように同一方法で製膜すると、電子注入域と有機発光媒体とを連続的に製膜できるので、設備の簡略化や積算時間の短縮を図る上で有利である。また、電子注入域と有機発光媒体とが酸化される機会が少なくなるので、有機EL素子における発光輝度を向上させることも可能となる。

【0074】[第3の実施形態] 次に、図3および図4を参照して、本発明の第3の実施形態について説明する。第3の実施形態は、有機発光層等が大面積であっても構成材料の組成比を均一とし、有機EL素子の駆動電圧のばらつきを低下させ、寿命の均一化を図ることができるとともに、省スペースが可能となる第1の有機EL素子の製造方法を提供するものである。すなわち、図3および図4に示すような真空蒸着装置201を一例として用い、基板203に対向して配置した複数の蒸着源212A $\sim$ 212Fから、異なる蒸着材料を同時に蒸発させて製膜を行う有機EL素子用薄膜層の蒸着方法であって、基板203に、当該基板203を自転させるための回転軸線213Aを設定し、蒸着源212A $\sim$ 212Fをそれぞれ基板203の回転軸線213Aから離れた位置に配設し、基板203を自転させながら蒸着を行うこ

とを特徴とする。

【0075】ここで、図3および図4に示す真空蒸着装置201は、真空槽210と、この真空槽210内の上部に設置された、基板203を固定するための基板ホルダ211と、この基板ホルダ211の下方に対向配置された、蒸着材料を充填するための複数の(6個)の蒸着源212A $\sim$ 212Fとを含んで構成されている。この真空槽210は、排気手段(図示せず。)により、内部を所定の減圧状態に維持できるようにになっている。なお、蒸着源の数は、図面上6つ示されているが、これに限定されるものではなく、5つ以下であってもよく、あるいは7つ以上であってもよい。

【0076】また、基板ホルダ211は、基板203の周縁部を支持する保持部212を備え、真空槽210内で、基板203を水平に保持するように構成されている。この基板ホルダ211の上面の中央部分には、基板203を回転(自転)させるための回転軸部213が垂直方向に立設されている。この回転軸部213には、回転駆動手段であるモータ214が接続され、モータ214の回転動作により、基板ホルダ211に保持された基板203が、当該基板ホルダ211とともに回転軸部213を回転中心として自転するようになっている。すなわち、基板203の中心に、回転軸部213による回転軸線213Aが垂直方向に設定されている。

【0077】次に、このように構成した真空蒸着装置201を用いて、有機発光層16および電子注入層14を基板203上に製膜する方法について、具体的に説明する。まず、図2に示すような平面正方形の基板203を用意し、この基板203を基板ホルダ211の保持部212に係止して水平な状態とする。この点、図2に示す基板203が水平状態に保持されているのは、このことを示している。

【0078】ここで、仮想円221上で、蒸着源212に、第1の有機半導体層用材料、第1の無機電荷障壁層用材料、有機発光層用材料、第2の有機半導体層用材料、第2の無機電荷障壁層用材料、陰極用材料をそれぞれ充填した後、排気手段により真空槽210内を所定の真空度、例えば $1.0 \times 10^{-4}$  Torrになるまで減圧する。なお、有機発光層16等形成するにあたり、二種類以上の電子輸送性化合物を蒸着することも好ましく、あるいは、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物とを組み合わせて均一に蒸着したり、さらには、正孔輸送性化合物に対して、陰極に近い程電子輸送性化合物の濃度を高めることも好ましい。

【0079】次いで、各蒸着源212をそれぞれ加熱して、各形成材料を蒸着させるとともに、モータ214を回転駆動させて、基板203を回転軸線213Aに沿って所定速度、例えば1 $\sim$ 100 rpmで回転させる。このようにして、基板203を自転させながら複数の蒸着材料を同時蒸着して有機発光層16等を製膜する。

【0080】また、図4に示すように、例えば、蒸着源212Bおよび212Cは、基板203の回転軸線213Aから、水平方向に所定距離Mだけずれた位置に設けられているので、基板203の回転により、二種類の蒸着材料の、基板203への入射角度を規則的に変化させることができる。したがって、蒸着材料を基板203に対して一様に付着させることができ、電子注入層14の膜面内で、蒸着材料の組成比が均一、例えば、濃度ムラが±10%（モル換算）である薄膜層を確実に製膜することができる。また、このように蒸着を実施することにより、基板203を公転させなくてもよいので、そのスペースや設備が不要になり、最小限のスペースで経済的に製膜を行うことができる。なお、基板を公転させるとは、基板以外に存在する回転軸の周りを回転させることをいい、自転させる場合よりも広い空間が必要となる。

【0081】また、第3の実施形態の製造方法を実施するにあたり、基板203の形状は特に限定されないが、例えば、図3に示すように、基板203が短形平板状である場合、この基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に沿って複数の蒸着源212A～212Fを配設し、仮想円221の半径をM、基板203の一辺の長さをLとしたときに、 $M > (1/2) \times L$ を満足することが望ましい。なお、基板203の辺の長さがそれぞれ同一でなく、異なる場合には、最も長い辺の長さをLとする。このように構成することにより、複数の蒸着源212A～212Fから、基板203に対する蒸着材料の入射角度を互いに同一にできるので、蒸着材料の組成比をより容易に制御することができる。また、このように構成することにより、蒸発材料が、基板203に対して一定の入射角度を以て蒸発されるため、垂直に入射することがなくなり、膜面内における組成比の均一性を一層向上させることができる。

【0082】また、第3の実施形態の製造方法を実施するにあたり、図3に示すように、複数の蒸着源212A

～212Fを、基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に配設し、複数の蒸着源212A～212Fの配設数（個数）をnとしたときに、各蒸着源212A～212Fを、仮想円221の中心から $360^\circ / n$ の角度で配設することが好ましい。例えば、蒸着源212を6個配設する場合には、仮想円221の中心から $60^\circ$ の角度で配設することが好適である。このように配置すると、基板203の各部分に対して、複数の蒸着材料を順次重ねるように製膜できるので、膜の厚さ方向において、組成比が規則的に異なる薄膜層を容易に製膜することができる。

【0083】

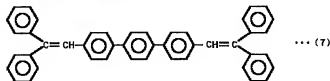
【実施例】【実施例1】

(1) 有機EL素子の製造準備

実施例1の有機EL素子を製造するにあたっては、まず、厚さ1.1mm、縦200mm、横200mmの透明なガラス基板上に、陽極層としてITOの透明電極膜を形成した。次いで、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、 $N_2$ （窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）およびオゾンを用いてさらに10分間洗浄した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。次いで、洗浄した基板を、真空蒸着装置（日本真空技術（株）製）における真空槽の基板ホルダに装着するとともに、有機半導体層用材料（銅フクロシアニンおよびDDQ）、無機電荷障壁層用材料（ $SiO_2$ ）、有機発光層（DPVTPおよびDPAVB）、電子注入層用材料（Alq）、陰極層材料（アルミニウムおよびリチウム）をそれぞれ各蒸着源に充填した。なお、DPVTP、DDQおよびDPAVBの構造式を下記式（7）、下記式（8）および下記式（9）にそれぞれ示す。

【0084】

【化7】



【0086】

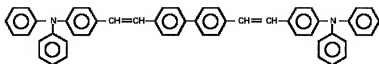
【化9】

【0085】

【化8】



... (8)

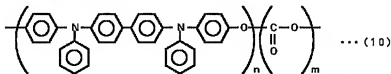


... (9)

#### 【0087】(2) 有機EL素子の製造

次いで、真空槽内を、 $1 \times 10^{-6}$  Torr の真空度になるまで減圧した後、基板に形成された陽極層上に、厚さ  $600 \text{ \AA}$  の第1の有機半導体層、厚さ  $50 \text{ \AA}$  の第1の無機電荷障壁層、厚さ  $400 \text{ \AA}$  の有機発光層、厚さ  $200 \text{ \AA}$  の電子注入層、および厚さ  $2000 \text{ \AA}$  の陰極層を順次に積層して有機EL素子を得た。また、第1の有機半導体層を形成する際には、第3の実施形態に示す方法にしたがい銅フタロシアニンおよびDDQを同時蒸着し、銅フタロシアニンの蒸着速度を  $50 \text{ \AA}/\text{秒}$  とし、DDQの蒸着速度を  $1 \text{ \AA}/\text{秒}$  とした。また、第1の無機電荷障壁層を形成する際には、 $\text{SiO}_x$  ( $1 < x \leq 2$ ) の蒸着速度を  $1 \text{ \AA}/\text{秒}$  とした。また、有機発光層を形成する際には、DPVTPおよびDPAVB iを同時蒸着し、DPVTPの蒸着速度を  $50 \text{ \AA}/\text{秒}$  とし、DPAVB iの蒸着速度を  $1 \text{ \AA}/\text{秒}$  とした。また、電子注入層を形成する際には、 $\text{Alq}$  の蒸着速度を  $2 \text{ \AA}/\text{秒}$  とした。さらに、陰極層を形成する際にも、アルミニウムおよびリチウムを同時蒸着し、アルミニウムの蒸着速度を  $10 \text{ \AA}/\text{秒}$  とし、リチウムの蒸着速度を  $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$  とした。なお、有機発光層の形成から陰極層の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく有機EL素子を作製した。

#### 【0088】(3) 有機EL素子の評価



... (10)

【0091】【実施例3】実施例3では、実施例1の有機半導体層における銅フタロシアニンおよびTCNQの代わりに、バインダーであるPMMAおよび導電性微粒子としてアンチモンドープ酸化錫 (重量比1:1) を用いたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、8Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は  $1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、そのときの発光輝度は  $76 \text{ cd}/\text{m}^2$  であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

【0092】【実施例4】実施例4では、実施例1の電子注入層における $\text{Alq}$ の代わりに、 $\text{Li}_2\text{O}$ を  $10 \text{ \AA}$ の厚さに蒸着し、さらにフタロシアニンおよび $\text{Li}$ を共に  $20 \text{ \AA}/\text{cm}^2$  の蒸着速度で  $200 \text{ \AA}$ の厚さに同時蒸着して構成したほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、8Vの直流電圧を印加して発光状態を評価し

得られた有機EL素子における陰極層をマイナス (-) 電極、陽極層をプラス (+) 電極として、両電極間に8Vの直流電圧を印加した。このときの電流密度は  $1.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、そのときの発光輝度は  $92 \text{ cd}/\text{m}^2$  であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

【0089】【実施例2】実施例2では、実施例1の有機半導体層における銅フタロシアニンおよびDDQの代わりに、下記式(10)で表されるTPDP (式(10)中、mおよびnは、それぞれ1~10の整数である。)および塩化鉄 (重量比100:5) を用いたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、8Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は  $1.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、そのときの発光輝度は  $82 \text{ cd}/\text{m}^2$  であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

【0090】

【化10】

た。その結果、電流密度は  $1.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、そのときの発光輝度は  $83 \text{ cd}/\text{m}^2$  であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

【0093】【比較例1】比較例1では、実施例1における無機電荷障壁層を設けなかったほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、8Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は  $2.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  となり、そのときの発光輝度は  $41 \text{ cd}/\text{m}^2$  であり、発光色は青色であった。また、得られた有機EL素子を  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で定電流駆動したところ、1000時間経過後もリーク電流が発生し、電圧が11Vまで上昇した。

【0094】【比較例2】比較例2では、実施例1で銅フタロシアニンとともに使用したDDQを用いず、有機半導体層としなかったほかは、実施例1と同様に有機EL

Ｌ素子を作製し、８Ｖの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$ と著しく低くなり、そのときの発光輝度は $30\text{cd}/\text{m}^2$ であり、発光色は青色であった。また、得られた有機ＥＬ素子を $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流駆動したところ、１０００時間経過後もリーク電流の発生は見られなかった。

【００９５】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の有機ＥＬ素子によれば、陽極層との界面付近の有機発光物質を、酸化性ドーパント等を用いて酸化することにより、低電圧駆動（一例として、直流電圧７Ｖ以下）において、発光効率の向上（一例として、発光輝度 $30\text{cd}/\text{m}^2$ 以上）を図ることができるようになった。

【００９６】また、本発明の有機ＥＬ素子の製造方法によれば、陽極層との界面付近の有機発光物質を酸化する工程を含むことにより、低電圧駆動（一例として、直流電圧７Ｖ以下）において、高い発光効率（一例として、発光輝度 $30\text{cd}/\text{m}^2$ 以上）を有する有機ＥＬ素子を効率的に提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図１】第１の実施形態における有機ＥＬ素子の断面図である。

【図２】第２の実施形態における有機ＥＬ素子の断面図である。

【図３】第３の実施形態における真空蒸着装置の斜視図である。

【図４】第３の実施形態における真空蒸着装置の断面図である。

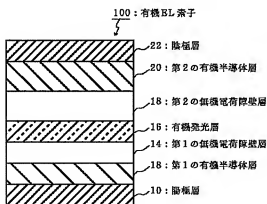
【図５】従来の有機ＥＬ素子の断面図である（その１）。

【図６】従来の有機ＥＬ素子の断面図である（その２）。

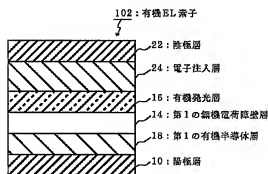
【符号の説明】

- １０ 陽極層
- １２ 第１の有機半導体層
- １４ 第１の無機電荷障壁層
- １６ 有機発光層
- １８ 第２の無機電荷障壁層
- ２０ 第２の有機半導体層
- ２２ 陰極層
- ２４ 電子注入層
- １００、１０２ 有機ＥＬ素子
- ２０１ 真空蒸着装置
- ２０３ 基板
- ２１０ 真空槽
- ２１１ 基板ホルダ
- ２１２ 保持部
- ２１２Ａ～２１２Ｆ 蒸着源
- ２１３ 回転軸部
- ２１３Ａ 回転軸線
- ２１４ モータ
- ２２１ 仮想円

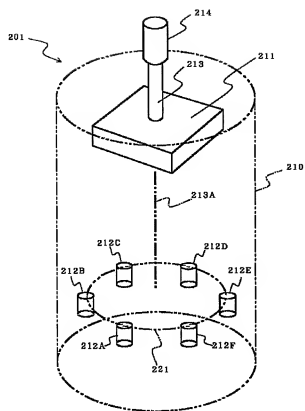
【図１】



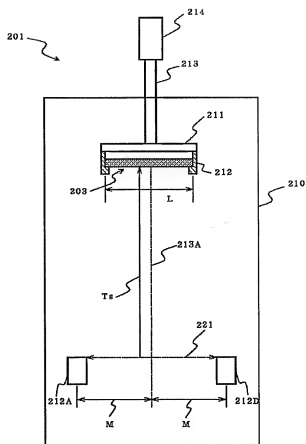
【図２】



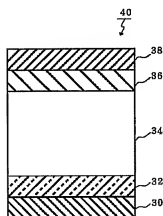
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

